

PATENTE DE INVENCION



O.Z.17.746/17.809

220766

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS,  
"EN PRESENCIA DE HIDROGENO".

=====

SOLICITANTES: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK Aktiengesellschaft,  
entidad alemana, domiciliada en LUDWIGSHAFEN A.RHEIN,  
ALEMANIA.

=====

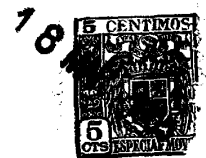
- Es conocido el empleo de catalizadores, convenientemente, bajo presión y, especialmente en la fase de gas, a temperaturas entre 200 y 600°, en la hidratación a presión de hidrocarburos, así como en su
5. deshidratación, reformación, isomerización, refinación y disociación, en presencia de hidrógeno, consistiendo estos catalizadores en óxido de aluminio, que contienen reducidas cantidades de sustancias catalizadoras. Estos óxidos de aluminio se obtienen generalmente,
10. añadiendo a una solución de una sal de aluminio una

220766



substancia precipitante.

- Se ha podido averiguar, pues, que se obtiene, para las reacciones mencionadas, un catalizador especialmente eficaz, si se emplea un óxido de aluminio, como portador, en cuya formación se une una corriente de una solución preparada de una sal de aluminio con una corriente de un agente precipitante, de un modo muy íntimo, convenientemente a una temperatura elevada, teniendo gran cuidado en que el hidróxido de aluminio precipitado no tenga contacto con las sustancias de partida, con el fin de evitar que precipite más cantidad de hidróxido sobre las partículas de hidróxido de aluminio una vez formadas. Luego se lava, se seca y calienta el hidróxido de aluminio una vez eliminado cualquier líquido eventualmente existente.
- Como sales de aluminio se emplean sales ácidas, especialmente los halogenuros solubles en agua, los sulfatos, nitratos, fosfatos o las sales de ácidos orgánicos de baja molecularidad, tales como los acetatos o formiatos. Para la precipitación de estas soluciones salinas se puede emplear la solución de sosa cáustica o la de potasa cáustica. Es conveniente, sin embargo, preferir agentes precipitantes amoniacales, como por ejemplo, soluciones de amoníaco, sulfuro de amonio o carbonato de amonio. La precipitación se efectúa, manteniendo valores de pH entre 7 y 11. Si se trabaja a temperaturas elevadas, se eligen las superiores a 40° y, preferentemente, las comprendidas entre 70 y 95°, aproximadamente.
- Segun el presente invento, las dos corrientes
- 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.
  - 35.
  - 40.



- de la solución de una sal de aluminio y la del agente precipitante alcalino, no se introducen como hasta ahora en un recipiente de gran tamaño, donde permanece, durante cierto tiempo, el precipitado y tiene contacto
45. con las soluciones subsiguientes, sino las dos corrientes se unen de forma que la precipitación se efectúe en el espacio más estrecho posible y que se separe, rápidamente, el precipitado y se conduzca a su tratamiento posterior, como su lavado, secado, etc.
50. El precipitado se separa, por ejemplo, por medio de una tobera que posee, convenientemente, forma cónica y dos paredes. A través del orificio interior se conduce una corriente y, por el intersticio anular formado por las dos paredes, la otra corriente. En el
55. orificio delantero, por ejemplo, en la punta del cono, escapan las dos corrientes. Al chocar éstas, se produce un precipitado, que se separa, para que no tenga la posibilidad de encontrarse con las soluciones de partida recién suministradas. En este caso, el lugar
60. para la precipitación se limita solo al orificio de la tobera. Se pueden colocar también, los términos de los dos conductos, a través de los cuales fluyen, por separado, ambas soluciones de forma tan cercana - por ejemplo bajo un ángulo de 15 hasta 180° - que
65. tengan las soluciones un contacto íntimo y se forme, en seguida el precipitado. Es posible, además, emplear un corto manguito que posee un corto trozo de mezclado, con lo que abandona el producto precipitado este trozo, inmediatamente después de su formación.
70. Son adecuados, también, los inyectores, conduciendo



una solución a través del manguito intermedio y arrastrando la corriente saliente la otra solución. El recipiente que contiene el inyector, debe tener las dimensiones suficientemente reducidas, para que el hidróxido de aluminio abandone el recipiente lo más rápidamente posible. De modo especial, son adecuados los turbo-  
75. mezcladores conocidos en la formación de emulsión.

En lugar de emplear una solución de sales ácidas de aluminio y una corriente de un agente precipitante, se puede partir de una solución de aluminato y un agente precipitante ácido. El valor de pH es , en este caso, de 4 - 8.  
80.

El agente precipitante ácido puede ser un gas, como por ejemplo ácido carbónico , o un líquido, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o solución de bicarbonato sódico. Empleando un agente precipitante caseiforme,  
85. la solución de aluminato se conduce, junto con el agente precipitante, ya sea según el principio de

corrientes paralelas o según el principio de corrientes invertidas, pasando por un recipiente de reacción. Este último, se puede componer de una torre cilíndrica en posición vertical o de un horno de tubos provistos de dispositivos de refrigeración,  
90. con el fin de poder regular, exactamente, la temperatura de reacción. Dentro de los tubos del horno, el refrigerante se conduce, ya sea por corriente paralela

o bien por corriente inversa, hacia la solución de aluminato. La temperatura de reacción necesaria es,  
95. generalmente de 20-50°, aproximadamente. De modo

100.

220766

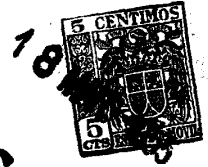


- continuo, el hidróxido de aluminio se separa del lugar de reacción. El transcurso de la solución de aluminato vá, convenientemente, de arriba hacia abajo, para que se pueda sacar, continuamente, el producto precipitado, que se encuentra en el suelo del recipiente de reacción y que se libra , instantáneamente, del líquido, por medio de la filtración o la centrifugación. Acto seguido, el producto se lava o se recoge en un colector, del que se saca continuamente.
- 105.
110. Los mismos dispositivos se pueden emplear, tambien, si se trabaja con ácidos líquidos. La ventaja más grande la ofrecen las formas de ejecución descritas, en las que se colocan los conductos para la solución de aluminato y el ácido, respectivamente, de forma tan cercana que se mezclen, en seguida, las soluciones salientes y se forme el precipitado.
115. De refrigerante, sirve, en su caso, agua fria, que se inyecta durante la precipitación. Esta operación se puede efectuar, tambien , en una tobera de varias paredes, a través de la cual fluyen por separado, las dos soluciones. Además, se pueden emplear inyectoros, manguitos para el mezclado o mezcladores que se colocan en recipientes provistos, en su caso, de un dispositivo de refrigeración. De modo continuo, se extrae el hidróxido de aluminio formado.
- 120.
125. Mediante los dispositivos anteriormente descritos es posible verificar, rápidamente, la precipitación y sacar, lo más pronto posible, el precipitado formado, después de breve estancia en el recipiente. Tiene suma importancia para el efecto
- 130.



- catalítico el que no crezcan más, una vez formadas, las partículas del precipitado, a causa de las soluciones recién llegadas, lo que se efectúa, por ejemplo, en un recipiente de precipitación corriente, en donde
135. se colocan, continuamente, nuevas capas de hidróxido de aluminio en torno de las partículas primarias, con lo que éstas tienen tiempo suficiente para modificar su estructura. Por esta misma razón, los recipientes prescritos por este invento se escogen tan reducidos,
140. que las partículas primarias no tengan tiempo para crecer. A ser posible, se debe, incluso evitar que las partículas del hidróxido de aluminio no queden detenidas en el recipiente colector.
- Se recomienda la rápida elaboración posterior, o, al
145. menos, una temperatura que difiera mucho de la necesaria para la precipitación.

- El producto de reacción obtenido a base de la solución de sal de aluminio se filtra, inmediatamente después de su obtención, y se lava, convenientemente, varias veces. Por regla general, en
150. primer término, se emplea agua amoniacal y luego, agua caliente. El precipitado se puede disolver, también, varias veces en agua, filtrar y lavar tantas veces como sean necesarias para la eliminación total del ácido.
155. Se separa, también, del líquido, el producto precipitado y se lava. En este lavado se emplea agua caliente y/o agua caliente acidificada, por ejemplo mediante ácido carbónico. Si se trata de un exceso en ácido, se recurre a lavados con agua amoniacal.
160. El precipitado se puede disolver, una o varias veces,



170. en agua, se mezcla con ácido y, en caso preciso, con amoniaco, para conseguir un pH entre 4 y 11. La cantidad adicionada de ácido y amoniaco, respectivamente, depende del pH que se desée obtener. La mezcla se filtra luego y se lava, en su caso, con agua. Se recomienda lavar otra vez, después del secado.
175. Preferentemente, no es conveniente filtrar el producto precipitado de consistencia pastosa, sino que es mejor calentarlo primero durante media hora hasta dos horas, a 100°, aproximadamente. El producto se puede calentar tambien, bajo presión de, por ejemplo 2 hasta 30 atmósferas y más. El líquido se elimina por expansión y el producto se saca del recipiente.
180. El óxido de aluminio lavado se puede transformar , luego, en una forma de portador catalizador conveniente, por ejemplo, una prensa de cordón o de píldoras, para darle, por ejemplo, la forma de pequeñas píldoras. Sin embargo puede dársele tambien forma de granulado. Si se dispersa el producto pastoso, el óxido de aluminio aparece en forma de pequeñas perlas.
185. Después de darle forma, el producto se calienta primero, por ejemplo, durante 2 - 8 horas a 80 - 100° y, acto seguido, durante 1 hasta 5 horas, a 120 hasta 200-250°. Luego se mantiene la temperatura durante, por ejemplo, 2 - 15 horas, a 350 - 450°. La temperatura de calcinación es más elevada aún, y ésta se mantiene durante dos hasta 10 horas a, por ejemplo, 500-700°.
190. Tratándose de óxidos de aluminio formados de sales ácidas de aluminio - por ejemplo de sulfato de
- 195.



aluminio -, conviene, después del secado a 85-125°, otro lavado con agua amoniacal, preferentemente, a temperaturas elevadas, para eliminar toda acidez. El producto lavado se seca luego y se calcina. Es conveniente, además, tratar el portador con gases, por ejemplo, amoniacal, hidrógeno, dióxido de azufre, halógenos o gases nobles, pudiendo permanecer en los poros el gas correspondiente. Existe también la posibilidad de tratar, previamente, el portador con hidrácido

195.

halogénico o un ácido inorgánico u orgánico de baja molecularidad, monobásicos o dibásicos. En tal caso, se emplea, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido hidrofúrico, ácido cloro-sulfónico, ácido fórmico o ácido oxálico. El portador puede recoger el halógeno o puede ser solo corroído por este último. Una parte del producto, por ejemplo, el 2-10%, se puede disolver en un ácido o una solución de una sal ácida, calentando luego, la pasta obtenida, después de haberle dado forma. Esta consistencia pastosa se puede conseguir, también, mediante la adición de una solución de una sal de aluminio, por ejemplo, solución de cloruro de aluminio.

200.

La ventaja de un portador de aluminio obtenido del modo indicado consiste en que éste tiene un gran peso a granel, una gran superficie interna y un volumen de poros muy grande, así como un gran poder de activar el catalizador preparado.

205.

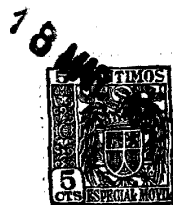
Para la obtención del catalizador, el portador formado, según uno de los métodos mencionados, se empapa con la solución de uno o varios compuestos de metales de 5° hasta 7° grupo del sistema periódico,

210.

215.

220.

220766



así como del grupo hierro-platino-paladio, así como de los metales pesados del primer grupo, es decir, cobre, plata y oro y, además, de cinc, magnesio, cadmio, circón, titanio, estaño, plomo, antimonio y bismuto.

225. El compuesto del metal en cuestión se descompone, calentándolo, durante 1, 2 o más horas, a 100 hasta 300°. Luego, se calienta el catalizador, durante varias horas, a 400 - 600°. Sobre el portador se encuentra, entonces, el metal u óxido de metal correspondientes.

230. Mediante un tratamiento posterior con compuestos volátiles de azufre o halógenos, preferentemente, bajo presión, se obtienen, también, los sulfuros o halogenuros.

En las reacciones catalíticas mencionadas al principio intervienen, ante todo, compuestos, como por ejemplo, óxidos, sulfuros, selenuros, telurios, boratos, nitratos, carbonatos, halogenuros, compuestos de fósforo o también los silicatos de vanadio, molibdeno, tungsteno, cromo, uranio, renio, hierro, níquel, cobalto, pero, también de oro, plata, cobre, estaño

235. titanio, plomo, cinc y manganeso, así como de los metales del grupo platino-paladio-hierro y los metales pesados del primer grupo o sus mezclas. De esta forma, se pueden emplear los compuestos mencionados de molibdeno,

240. tungsteno, cromo y vanadio mezclados o reunidos en un compuesto químico con compuestos de níquel, cobalto, titanio, estaño o plomo o/y con los metales del grupo platino-paladio y/o metales pesados del primer grupo, así como los compuestos correspondientes, durante

245. lo cual es preferible emplear las substancias adicionadas en cantidades inferiores a las del molibdeno, tungsteno,

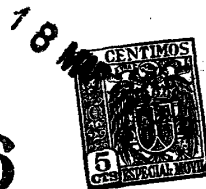
250.



255. cromo y vanadio. Algunos elementos son capaces de servir de promotores para los catalizadores más corrientes de los grupos 5<sup>o</sup> a 8<sup>o</sup> del sistema periódico, por ejemplo, oro, plata, mercurio, titanio, cobre, cinc, estaño, uranio y plomo o sus compuestos correspondientes. Además, son adecuadas las mezclas integradas de compuestos de los metales mencionados pertenecientes al 4<sup>o</sup> grupo del sistema periódico, por ejemplo, titanio,
260. junto con compuestos de hierro, níquel, cobalto, o manganeso, así como de cobre, plata, oro, platino paladio, rutenio, o sus compuestos. Además, se deben tener en consideración los compuestos de los metales del grupo de hierro, mezclados con platino, paladio,
265. rutenio, cobre, plata, oro o sus compuestos. Estas mezclas se pueden emplear, también, en forma de compuestos químicos. Mediante los compuestos de metales alcalinos o alcalino-terreos, es posible controlar la eficacia de los catalizadores, puesto que ellos influyen sobre su actividad. Estos metales
270. mencionados, así como sus compuestos se pueden añadir, también, antes de dar forma, mezclando los dos componentes en un mezclador, una amasadora o un molino de bolas, después de lo cual se secan y se calcinan. El catalizador contiene, generalmente, el 1 hasta el
275. 30% o más de los metales anteriormente mencionados.

Es posible también, la adición continua durante la precipitación del óxido de aluminio a base de una solución salina de aluminio y el agente precipitante, dejando entrar una segunda solución salina

280. de metales, preferentemente, de los mencionados con lo



- que se precipita un producto, en el que está ligado el metal con el óxido de aluminio. Se pueden añadir durante la precipitación, además, ácido silícico, silicatos,
285. tierra de blanqueo, grafito o compuestos silícicos, de titanio y de hierro. Se puede añadir, también, una solución de silicato potásico, precipitándose, en este caso, también, el ácido silícico. A veces, puede ser ventajoso, si el óxido de aluminio contiene entre
290. el 1 y 30%, preferentemente, entre el 3 y 20% de ácido silícico o silicatos. Este óxido de aluminio puede servir, también, de portador.

- Este catalizador, se puede emplear, según el invento, en la hidrogenación a presión disociadora,
295. refinadora o aromatizadora de hidrocarburos. Como productos de partida se emplean petroleos, alquitranes, aceites de esquisto y sus fracciones, pero también productos de disociación, hidrogenación y extracción, especialmente, bencinas y aceites medios, así como los
300. productos de reducción de los óxidos de carbono y los productos de polimerización de olefinas.

- Se entiende, pues, bajo la hidrogenación a presión el tratamiento de los mencionados productos de partida con hidrógeno o gases que contienen hidrógeno,
305. por ejemplo, gas de alumbrado, gas de fábricas de coque, gas del "cracking" o gas de combustión incompleta, a temperaturas de aproximadamente 200 - 600° y bajo presiones muy altas entre 150 y 1000 atmósferas, preferentemente, de 200 hasta 700 atmósferas o con
310. presiones bajas desde 5 hasta 150, preferentemente entre 10 y 70 atmósferas. En estas operaciones, se prefieren cantidades de hidrógeno de 50 hasta 5000 litros, por



ejemplo, 100, 250, 300, 500, 700, 1000, 2000 litros, por cada kilograno de producto de partida y hora, y  
315. una cantidad de paso del producto de partida de 0,1 hasta, aproximadamente 10 partes en volumen por cada parte en volumen del espacio de reacción y hora.

El producto de partida se puede dejar bajar en un recipiente en forma de una torre cargado del catalizador en piezas. El gas que contiene hidrógeno se puede conducir, sea en corriente paralela o corriente invertida. Es tambien posible conducir el producto de partida, junto con el gas de hidrogenación, a través del recipiente, desde abajo hacia arriba. El gas mencionado

325. se puede añadir, tambien, en diferentes lugares del recipiente. El catalizador puede estar dispuesto, en el recipiente, en forma de pisos y colocado sobre parrillas, con tal que se encuentren, entre los diferentes pisos, huecos exentos de catalizador, en los que desembocan los conductos de suministro para el producto de  
330. partida y del gas para la hidrogenación.

Se puede emplear, tambien, el catalizador en la refinación de bencinas o aceites medios, por ejemplo para aumentar el valor de golpeo, por reformación en presencia de hidrógeno, deshidratación de naftenos, ciclización de los hidro-carburos parafínicos, eliminación de compuestos de azufre, oxígeno y/o nitrógeno, respectivamente, e isomerización de los hidrocarburos parafínicos, en las que se emplean bajas  
335. presiones, por ejemplo, 2 - 70, especialmente entre 5 y  
340. 50, por ejemplo, entre 7 y 20 o hasta 40 atmósferas, y temperaturas entre 250 y 500° , preferentemente, entre



- 330 y 450°. En estas operaciones se emplean, igualmente, los metales arriba mencionados, los compuestos o mezclas, respectivamente, por ejemplo, los óxidos de los metales de los grupos 5 y 6, así como los metales del grupo de platino y paladio, por ejemplo, cobre, plata, oro y titanio y sus compuestos o mezclas con platino o paladio. De esta forma, se pueden disociar, también, de los compuestos cíclicos, cadenas laterales, por ejemplo, grupos alquilo, o compuestos que contienen oxígeno, azufre o nitrógeno, por ejemplo, grupos OH o NH<sub>2</sub>. En la reformatión, deshidratación, desalquilización, ciclización y refinación es posible emplear poco hidrógeno; en estos casos es suficiente la cantidad de hidrógeno formado durante el proceso, por ejemplo, en una cantidad de 100 hasta 1000 litros por cada kilogramo y hora, sin que sea necesario adicionar hidrógeno procedente de otras fuentes. Asimismo, se puede verificar la isomerización o alquilización de hidrocarburos, así como la disociación de aceites y fracciones de estos últimos, en presencia de hidrógeno, bajo presiones poco elevadas, convenientemente, mediante los catalizadores descritos. Las reacciones mencionadas se pueden efectuar también, en varios recipientes de reacción acoplados en serie, convenientemente, a temperaturas cada vez más altas. El volumen de catalizador puede ser diferente en los distintos hornos; este volumen puede subir o bajar. También puede ser diferente la cantidad de hidrógeno contenida en los distintos recipientes. Se puede operar con cantidades crecientes o decrecientes de hidrógeno. También se



puede segregarse entre los distintos recipientes, una parte de los productos formados.

375. Si se trabaja con presiones de hasta 150 atmósferas, se reactiva generalmente, el catalizador, de vez en cuando, mediante un gas que contiene oxígeno, a temperaturas de 450 - 600°. El catalizador o el portador del catalizador se pueden someter, también, antes de su empleo, a una temperatura superior a 400°, por ejemplo de 500-600°.

Los catalizadores pueden estar fijados, como de costumbre, en el local de reacción. Pero, también, se pueden encontrar, de modo móvil, en este local.

385. El catalizador es apropiado, además, para la reducción del óxido de carbono, la hidrogenación de olefinas y grupos nitro, así como para la polimerización de olefinas.

EJEMPLO 1°.

390. 9 kg. de sulfato de aluminio corriente con un contenido de óxido de aluminio del 17-18% se disuelven en 18 litros de agua y se precipitan en una tobera, bajo 5-6 atmósferas, mediante amoníaco acuoso (12% aproximadamente). La solución de la sal de aluminio se introduce en el taladro central de una tobera de dos paredes, la solución acuosa de amoníaco se acerca a través del intersticio anular y se mezcla, antes de salir de la tobera, con la solución de la sal de aluminio. De la tobera, cuyo extremo sirve de lugar de precipitación, se elimina, continuamente, el precipitado. La suspensión, que contiene el precipitado, muestra un gran exceso en amoníaco y tiene un valor pH entre 9 y 10. Esta suspensión se vierte en un recipient-



405. te agitador y se cuece, durante una a dos horas, bajo agitación. Luego se filtra el precipitado, se lava con agua amoniacal caliente, para eliminar el sulfato, se aplica sobre bandejas de hojalata y se seca ,primero a la temperatura ambiente y luego, a 80-100°. Después se lava con agua amoniacal, para eliminar el sulfato, se
410. seca otra vez a 80-100°, durante bastante tiempo, se calienta durante 1½ horas a 250°, durante 15 horas a 450° y, finalmente, se calcina, a 600°, durante 5 horas. 400 gramos del óxido de aluminio activo formado de este modo se empapa con 24 gramos de carbonato de
415. níquel disuelto en ácido acético diluido, se seca a 150°, se mezcla con 36 gramos de ácido molibdénico disuelto en amoniaco, se seca y se calienta durante 12 horas a 450°, en presencia de aire.

- Unos residuos obtenidos durante la destilación
420. de petroleo del Asia Occidental, que contiene 4% de azufre, se conducen, junto con 1,5 m3 de hidrógeno recién formado y llevado por circulación por cada kilogramo de aceite, bajo una presión de 300 atmósferas y a la temperatura de 410°, a través de un primer
425. local de reacción, que está lleno de cuerpos huecos, que pasan a través del local. El espacio libre entre y en los cuerpos huecos es del 67% del local de reacción total. En esta ocasión, se elimina la ceniza que contienen los residuos de destilación. Después de
430. dejar este local, la mezcla de aceite, vapor y gas se refrigera hasta 390° y se conduce por encima del catalizador fijo anteriormente descrito.

La carga del catalizador es, en esta ocasión, de 1,5 kg. de residuos por cada litro de catalizador y



435. hora. El producto que sale del local de alta presión contiene solamente 1,15% de azufre.

En lugar de níquel, el catalizador puede contener también cobalto. El ácido molibdénico se puede sustituir por ácido tungsténico. El óxido de aluminio

440. puede ser empleado junto con óxidos o sulfuros de molibdeno o tungsteno o de los metales del octavo grupo por sí solo.

EJEMPLO 2º.

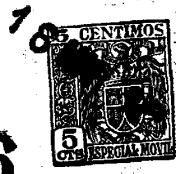
445. Durante la hidrogenación catalítica a presión de unos residuos de destilación de aceite bruto de Kuwait en la fase de pentano se obtiene un producto que tiene un peso específico de 0,815, 30% de partículas que hierven hasta 180º, 0,9% de azufre, 0,08% de nitrógeno y un punto final de ebullición de 350º.

450. Este producto de la fase de pentano se conduce, junto con dos metros cúbicos de hidrógeno por cada kg. de aceite, bajo una presión de 200 atmósferas, con 1 kg. de peso por cada litro de catalizador y hora, a 380º, sobre un catalizador formado de la manera siguiente:

455. 6 kg. de sulfato de aluminio corriente (con un contenido de  $Al_2O_3$  del 17 al 18%) se disuelven en 12 litros de agua. En un recipiente de reacción de 400 cm<sup>3</sup> aproximadamente, provisto de un agitador

460. rápido con 3.000 r./minuto, se introduce la solución del sulfato de aluminio y, además, una solución al 12% de amoníaco en forma de un chorro delgado que para al lado de aspiración del agitador. La reacción se verifica, a 80º, con un pH de 8,5 hasta 9 (medido

465. mediante un electrodo de antimonio). El precipitado



- que se produce en forma de una suspensión se saca, continuamente del pequeño recipiente de reacción y se calienta, en porciones, en un recipiente agitador, durante dos horas, a 100°, la masa se filtra luego, se lava con agua amoniacalizada con agua caliente, para eliminar el sulfato, se lava otra vez con agua limpia el filtrado se aplica sobre unas bandejas de hojalata, se seca, a 80°, se forma en un granulado de 4 a 6 mm. se lava con agua amoniacal caliente, para eliminar el sulfato, se seca, a 80-100°, durante bastante tiempo y se calienta, paulatinamente durante 8 horas, a 40° y se calcina, finalmente durante varias horas.

470. El óxido de aluminio activo obtenido de esta forma se empapa de ácido molibdénico en forma de una solución del molibdato de amonio, se seca y, a 350°, se descompone la sal. El catalizador hecho contiene el 17% de ácido molibdénico.

480. El producto obtenido está libre de azufre y nitrógeno y se disocia luego, después de la separación eventual de la bencina, por medio de catalizadores sintéticos de aluminio-silicato, para formar bencina.

EJEMPLO 3°.

485. La masa filtrante descrita en el ejemplo 2°, se clasifica mediante el amasamiento y se forma, en una prensa de cordón, en forma de cordones de 3 mm. de diámetro, se corta en pequeños cilindros y se seca a 80°. Luego se lava con agua amoniacal caliente, para eliminar el sulfato, se seca, se calienta durante doce horas, a 400° y se calcina a 550°, durante varias horas. Los cordones calcinados se empapan de una solución de

490.  
495.



500. cloruro de platino, de modo que el catalizador elaborado contenga 0,5% de platino, se calientan, paulatinamente, en presencia de una corriente de aire, primero a 250 hasta 300° , se mantiene esta temperatura durante 2 a 3 horas, se calienta luego a 400 - 450° y se mantiene, otra vez durante 3 - 4 horas a esta temperatura.

505. Por encima de este catalizador se conduce una fracción de bencina obtenida de petróleo bruto procedente del Asia Occidental, que tiene un punto de ebullición inicial de 103° , un punto de ebullición final de 195° y un índice de octano de 35, según el método de Research, junto con 2 m3 de hidrógeno en circulación por cada kg. de fracción de bencina, a 470° y bajo una presión de 35 atmósferas. La carga del catalizador es de 2 kg. de bencina por cada litro de catalizador y hora.

510. El producto estabilizado obtenido en una cantidad correspondiente al 92% en peso tiene un índice de octano de 87 (método Research).

515. EJEMPLO 4º.

Una producción de aluminato sódico que contiene 90 gramos  $Al_2O_3$  por cada litro de la solución se introduce a través del taladro central de una tobera alta de 2 paredes. A través del intersticio anular exterior de esta tobera se introduce ácido clorhídrico diluido. La cantidad de líquido se fija por medio de pruebas previas, siendo condición precisa que la mezcla de ambas soluciones tenga un pH = 6.

520. En el momento en que se encuentran en la punta cónica de la tobera ambas soluciones, se produce la

525.



- precipitación. La temperatura conveniente es de 25°. El precipitado se separa de modo continuo, se filtra en seguida y se lava, primero con agua caliente y luego con agua con ácido carbónico. Después se añade agua para hacerlo pastoso y se cuece durante una hora, mientras que se agita la mezcla, se filtra acto seguido, con agua caliente con ácido carbónico hasta que se eliminen las substancias alcalinas. El precipitado se seca, luego a la temperatura ambiente y después, a 170° durante cinco horas. Los polvos se hacen pastosos mediante 3% de ácido nítrico al 50%, la pasta se forma mediante la prensa de cordón y se calienta, hasta 50-80°, durante una hora y luego a 250° durante 3 horas. Las pildoras se lavan, luego otra vez con agua amoniacal y se calienta durante 5 horas a 400°. La calcinación se efectúa calentando el producto durante 6 horas a 600°.
- 530.
- 535.
- 540.

- El óxido de aluminio se empapa de molibdato de amonio, se seca a 150°, por espacio de 2 horas, y se calienta luego, durante 3 horas, a 450°. El catalizador contiene el 12% de  $\text{MoO}_3$ .
- 545.

- Sobre este catalizador se conduce un aceite medio obtenido en la hidrogenación a presión de un aceite bruto con 1,6% de azufre y 0,16% de nitrógeno, bajo 50 atmósferas, con un  $\text{m}^3$  de hidrógeno por cada kg. de aceite medio a 325°.
- 550.

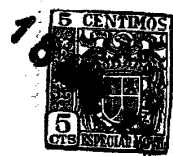
- La cantidad de paso es de un kilogramo de aceite medio por cada litro de catalizador y hora. El aceite medio obtenido contiene solo 0,14% de azufre y 0,005% de nitrógeno.
- 555.



EJEMPLO 5º.-

560. 22 litros de una solución de nitrato de aluminio con 10% de  $Al_2O_3$  se juntan con una solución de amoniaco al 25% en un recipiente de reacción de 400 cm<sup>3</sup> provisto de un agitador rápido. La reacción se verifica a 90º y con un pH = 7,5. La suspensión que sale del mezclador se filtra. El precipitado se lava con agua amoniacal hasta que ya no se puedan encontrar iones de nitrato en el agua de lavado. Luego
565. se seca, paulatinamente, el precipitado a 80-100º, durante 12 horas, se mezcla con una pequeña cantidad de ácido esteárico y se forman pildoras que se calientan y se calcinan, durante varias horas, a 450º. Las pildoras se lavan, otra vez, con agua amoniacal y se
570. calcinan, otra vez a 550º.

- El segundo lavado, se puede hacer tambien, después del secado o después del secado y el calentado a temperaturas elevadas. Aunque se lave el precipitado después de la filtración, completamente sin ácido, se debe efectuar, en el caso de haberse empleado soluciones ácidas de sales de aluminio como productos de partida, un segundo lavado, después del calentamiento del precipitado formado, al menos, después del secado a 80-120º, pero se puede hacer tambien a temperatura elevada, como
575. queda descrito en el ejemplo presente. Durante el segundo lavado es posible eliminar todavía restos ácidos. Respecto a la actividad del óxido de aluminio producido es generalmente de importancia que el
580. producto no contenga ningun resto ácido procedente de la solución de partida. Aunque se trate, posteriormente,
- 585.



el óxido de aluminio con un ácido, es conveniente eliminar, durante la producción, todos los restos ácidos. Se pudo comprobar, en muchos casos que el óxido de aluminio empleado como portador de catalizador y las sustancias catalíticas sobre él, por ejemplo, las formadas de los metales nobles y los del sexto grupo y las sustancias formadas de otros metales y compuestos mencionados, tiene mayor eficacia si el óxido de aluminio no contiene restos ácidos procedentes de la solución de partida.

590.

595.

Este óxido de aluminio se prové de 1,2% de paladio. El ciclohexano se conduce, a 470°, junto con 1,7 m<sup>3</sup> de hidrógeno por cada kg. de ciclohexano, bajo 25 atmósferas de presión, por encima de este catalizador. Se obtiene benzol en una cantidad del 85%.

600.

Este óxido de aluminio se puede mezclar con molibdato de cobalto o sulfuro de níquel - sulfuro de tungsteno u otros óxidos metálicos o sulfuros metálicos y emplear en la desulfuración de benzol, bencina, aceite de alumbrado y fracciones de temperaturas de ebullición más altas, para lo cual se elige una temperatura de 380-450° y una presión de 3-40 atmósferas y se suministra el hidrógeno desde fuera o se forma de la sustancia de partida durante la reacción, conduciéndose en circulación.

605.

610.

EJEMPLO 6º.

1600 gramos de aluminio hidratado corriente con el 65% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se vierte en 6 litros de ácido clorhídrico concentrado y se agita, durante 2-3 horas, durante cuyo periodo de tiempo sube la temperatura a

615.



- 85°. Luego se añaden 3 litros de agua. Los pocos residuos formados se eliminan por filtración. La solución del cloruro de aluminio se introduce, junto con una solución de amoniaco al 12% de modo continuo, en un pequeño recipiente de reacción provisto de un agitador.
620. La reacción se efectúa a 85° y un pH = 8,5. La suspensión formada, se filtra, se lava y se seca a 80°, el precipitado seco se lava con agua amoniacal tantas veces como sea necesario hasta que el filtrado esté libre de calor. El precipitado en forma de polvo se hace píldoras y se calienta, durante 12 horas a 300° y luego a 500°, durante varias horas. Este óxido de aluminio se mezcla con 10% de sulfuro de níquel y sulfuro de tungsteno. Sobre este catalizador se conduce ciclohexano en una cantidad correspondiente de un volumen por cada volumen de catalizador y hora, junto con 1,5 m3 de hidrógeno por cada kg. de ciclohexano bajo la presión de 180 atmósferas, a 405°. Se obtiene un producto de reacción que contiene 60% de metilo-ciclo-pentano.
- 630.
- 635.

El óxido de aluminio se puede emplear como portador de catalizador para la isomerización de bencinas para fino-básicas, nafteno-básicas, o bencinas del "cracking", para la cual se emplean, como componentes catalíticas, óxidos de molibdeno, vanadio, cromo o halogenuros metálicos, por ejemplo, halogenuros de metales de bases alcalinas, halogenuros de aluminio, antimonio y/o titanio, en su caso, con halogenuros de metales de bases alcalinas o halogenuros de fósforo.

640.



645.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente depositada en Alemania con fecha 20 de marzo de 1954, señalada con el número B 30.256 y, acogiéndose, por lo tanto,

650.

a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención, por VEINTE años, en España: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS EN PRESENCIA DE HIDROGENO"; caracterizándose por lo siguiente:

655.

1º.- Procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos en presencia de hidrógeno, para la hidratación bajo presión de hidrocarburos o la deshidratación, reformación, isomerización, refinación o disgregación, respectivamente, de estos mismos, en presencia de hidrógeno, preferentemente bajo presión, aplicada especialmente en la fase de gas, a temperaturas entre 200 y 600° , en presencia de metales o compuestos metálicos catalizadores, empleando, en tal caso, como portador el óxido de aluminio, caracterizándose porque se emplea un portador catalizador, en cuya obtención se haya unido una corriente de solución de una sal de aluminio con una corriente de un agente precipitante, mezclando los dos productos de modo más íntimo,

660.

665.

665.

670.

670.



675. preferentemente a temperaturas elevadas, y teniendo mucho cuidado de que no entre en reacción el hidróxido de aluminio con las soluciones de partida, con el fin de que no se precipite, a causa del hidróxido de aluminio, otro hidróxido, y porque se lava, seca y
680. calienta el producto precipitado, después de separar cualquier líquido eventualmente existente.
- 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque se emplea una solución de una sal ácida de aluminio
685. y un agente precipitante alcalino y se ejecuta la precipitación, manteniendo un valor de pH entre 7 y 11.
- 3º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque se emplea una solución de aluminato y un agente
690. precipitante ácido y se efectúa la precipitación manteniendo un valor de pH comprendido entre 4 y 8.
- 4º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque se lava, una vez más, con agua amoniacal, un portador catalizador que está formado de una solución a base de una sal de aluminio, lavado y secado antes de calentarlo y que se calienta luego, a
700. 400 - 700º.
- 5º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizándose porque se añade al portador catalizador un 0,1 hasta un 30% de uno o varios metales pesados pertenecientes



700. al primero hasta el octavo grupo del sistema periódico o de sus compuestos, respectivamente, y se calienta a una temperatura elevada.

6º.- Procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos en presencia de hidrógeno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 de marzo de 1955.

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACERO Y MODET  
P. J.