



228507
228507

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por **VEINTE** años

a nombre de **HOUDRY PROCESS CORPORATION**, entidad norteamericana, establecida en 1528 Walnut Street, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR CATALIZADORES PARA CRACKING"

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

5 El presente invento se refiere a la activación de arcillas y está relacionado especialmente con la preparación, a partir de éstas, de catalizadores dotados de la resistencia física requerida que tengan exaltada su actividad para el cracking y otras transformaciones catalíticas de los hidrocarburos.

10 Los procedimientos corrientes en la práctica comercial para la preparación de catalizadores dotados de una actividad decrecida así como de agentes decolorantes útiles a partir de las arcillas sub-bentoníticas



228507

de la familia de la montmorillonita, implican un lixivia-
do de la arcilla con un ácido mineral acuoso a unos 95°C,
con lo que tiene lugar la eliminación de una parte del
contenido en alúmina de la arcilla y la simultánea elimi-
nación de parte de los componentes infusibles solubles
en ácido de la misma, como son los compuestos de hierro y
de los metales alcalinos. Este procedimiento también ha
sido intentado para la activación de arcillas de la fami-
lia del caolín, pero, en general, no se ha conseguido con
dicho procedimiento obtener catalizadores con la activi-
dad estable requerida y otras propiedades exigidas para
ser adoptados comercialmente en los procesos de cracking
catalítico existentes.

También son conocidos procedimientos para
la activación de arcillas empleando ácido sulfúrico líqui-
do, en los cuales, la arcilla bruta es mezclada con H_2SO_4
concentrado, seguido de un envejecimiento o enlaido a
elevada temperatura para completar la reacción de sulfa-
tación, mezclando después la arcilla sulfatada con agua
para llevar a cabo la disolución de los sulfatos solubles.
También se ha propuesto someter las arcillas sulfatadas a
una descomposición por la acción del calor a temperaturas
que superen los 593°C, seguido de un tratamiento por un
disolvente ácido para eliminar la alúmina y otros compo-
nentes solubles en ácido, dejando un residuo compuesto
en su mayor parte por sílice.

En todos los procedimientos expuestos an-



707

teriormente, es eliminada una parte considerable del contenido original en alúmina de la arcilla. Según el procedimiento del presente invento, se obtienen masas de contacto de propiedades mejoradas, particularmente ventajosas para ser empleadas como catalizadores en el cracking de aceites de petróleo y en otros procesos de conversión de hidrocarburos, teniendo estas masas la buena resistencia física y la dureza requeridas y poseyendo, entre otras propiedades catalizadoras requeridas, una elevada actividad catalizadora excepcionalmente estable aún en presencia del vapor de agua a elevadas temperaturas. Además, según el procedimiento del presente invento, hasta las arcillas caolínicas brutas de poca plasticidad inicial, pueden ser transformadas en gránulos y comprimidos de gran resistencia al aplastamiento, abrasión y desgaste y aún, hasta aquellas arcillas caolínicas brutas que por los procedimientos usuales o conocidos de tratamiento ácido no pueden ser llevadas a niveles de actividad catalítica aceptablemente altos, cuando son tratadas de acuerdo con el presente invento, originan catalizadores con características operantes satisfactorias y que conservan su actividad en uso durante un largo periodo, aun en presencia del vapor de agua o de otras influencias desactivantes.

Los catalizadores requeridos se preparan, de acuerdo con el presente invento, sometiendo una arcilla sulfatada, especialmente un caolín sulfatado que contenga por lo menos 15 % de SO_4 del peso de la arcilla (a



2257

base de arcilla desecada a 105° C) a un tratamiento a elevada temperatura en condiciones de efectuar la descomposición de los sulfatos metálicos contenidos en ella y expulsando los óxidos de azufre formados así como cualquiera
5 otros productos volátiles presentes. Para lograr los mejores resultados, especialmente desde el punto de vista de obtener catalizadores que produzcan la menor cantidad de cok en el cracking de aceites, como para la producción de gasolina, la descomposición de los sulfatos debe efectuarse en presencia de vapor de agua o la arcilla desulfatada debe ser sometida, posteriormente, a un tratamiento por vapor de agua, como paso previo para su empleo como catalizador. En muchos casos, aun cuando se efectúa la desulfatación en presencia del vapor de agua, puede
10 ser beneficioso un tratamiento posterior con vapor de agua.

En la práctica preferida del invento, la descomposición de la arcilla sulfatada se lleva a cabo en condiciones reductoras con lo que los óxidos de azufre son eliminados de la arcilla en una gran parte, o
20 casi totalmente, al estado de SO_2 . La descomposición de los sulfatos metálicos por reducción química tiene lugar a temperaturas considerablemente más bajas que las requeridas para la descomposición térmica estricta y las arcillas desulfatadas obtenidas, tienen mucha más superficie
25 que las obtenidas a temperaturas de descomposición tan elevadas. Además, el método de reducción propuesto, es



228507

5 controla con más facilidad para dar, repetidamente, productos de calidad consistentemente más uniformes. Cualquiera que sea el método de descomposición empleado, el producto final no debe contener más del 2% en peso de SO_3 (a base de arcilla calcinada) y, preferiblemente, cantidades menores.

10 Existen varios métodos disponibles para la preparación inicial de la arcilla sulfatada. Una técnica sencilla pero practicable, implica la molienda de la arcilla bruta (y, preferiblemente, después de lavada y separados los barros para eliminar las sustancias no arcillosas mezcladas físicamente), sometiéndola después a una mezcla íntima con ácido sulfúrico, empleando una cantidad de ácido suficiente, por lo menos, para reaccionar con parte del
15 contenido en alúmina de la arcilla. La mezcla de arcilla y ácido puede ser hecha en un molino amasador o los materiales pueden ser mezclados previamente y el ácido incorporado a fondo a la arcilla en un molino amasador o en cualquier otro dispositivo de mezcla adecuado.

20 El ácido sirve para convertir parte del contenido en alúmina de la arcilla en sulfato de aluminio que liga fuertemente las restantes partículas de arcilla. La subsiguiente descomposición del sulfato no destruye esta trabazón, de manera que resultan comprimidos físicamente fuertes u otros agregados tenaces. El efecto de trabazón de la sulfatación se pone de manifiesto con
25 cantidades de ácido sulfúrico tan bajas como el 10% del



228507

peso de la arcilla seca y con cantidades crecientes de ácido, reaccionará con más alúmina, acompañado de la tendencia a producir comprimidos más fuertes, hasta llegar al equivalente estequiométrico de la alúmina. No son de recomendar, sin embargo, cantidades de ácido que excedan del 100% en peso de la arcilla pues dosis más elevadas pueden afectar perjudicialmente las propiedades catalíticas del catalizador final desde el punto de vista de su actividad y/o de su selectividad para la conversión de los hidrocarburos. En general, es preferible emplear una cantidad de ácido que suministre del 20 al 80% de H_2SO_4 del peso de la arcilla seca. En la práctica de la fase de sulfatación, puede ser empleado el ácido desde una concentración moderada hasta una elevada, como desde un ácido sulfúrico acuoso al 30% hasta un ácido concentrado al 100%. Eligiendo convenientemente la calidad y concentración del ácido, es posible obtener una mezcla ácido-arcilla de la deseada consistencia de extrusión que no exija un ulterior ajuste de contenido de líquido antes de la extrusión. De este modo y empleando arcillas caolínicas típicas, puede conseguirse esto mezclando la arcilla con 30 a 35 %, aproximadamente, de ácido por volumen de arcilla. Si el contenido total de líquido suministrado por el ácido empleado, da una mezcla demasiado espesa, ha de entenderse que pueden ser añadidas cantidades adicionales de agua para dar a la mezcla la consistencia deseada para la extrusión.



Una vez mezcladas a fondo la arcilla y el ácido para formar una composición de consistencia apropiada para la extrusión, la mezcla es reposada a través de hileras que tengan orificios del tamaño deseado y los hilos resultantes son cortados o rotos al tamaño deseado. Los aglomerados usuales de arcilla catalítica terminados, una vez calcinados, son generalmente cilíndricos, de unos 2 a 6 milímetros de diámetro y de la misma longitud aproximadamente. Por lo tanto, los aglomerados húmedos son fabricados de manera que entren en la escala de tamaños deseada para el tratamiento subsiguiente que incluye el secado y la calcinación.

Si bien la extrusión ha sido descrita en especial como método conveniente para producir los aglomerados duros de catalizador ha de entenderse que también podrían ser utilizados otros métodos de aglomerados incluyendo el moldeo, compresión o cualquiera de las otras técnicas empleadas para la fabricación de comprimidos y aglomerados. El catalizador puede ser preparado en otras formas que no sean comprimidos cilíndricos, tales como discos, anillos, esferas u otras formas a voluntad.

Para completar la reacción entre el ácido y la arcilla, los comprimidos son sometidos a un envejecimiento o calentamiento. Por ejemplo, los comprimidos pueden ser colocados en un baño de aceite entre unos 150°C a 204°C o más, hasta la temperatura de descomposición del ácido y mantenidos así durante un tiempo adecuado para



asegurar, sustancialmente, la terminación de la reacción del ácido sulfúrico. Este calentamiento de la arcilla, se conoce en la industria con el nombre de ensillado. Alternativamente, si así se desea, el calentamiento puede ser llevado a cabo en el aire (o en otra atmósfera gaseosa) en lugar de hacerlo en baño de aceite, pero el baño de aceite proporciona, por lo general, un medio fácil para obtener una calefacción uniforme.

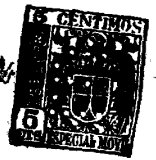
Los comprimidos de arcilla sulfatada están ahora dispuestos para ser sometidos al tratamiento de desulfatación que puede ser llevado a cabo de varias maneras, pero no necesariamente con los mismos resultados. En la práctica recomendada, la desulfatación se efectúa a temperaturas superiores a 400°C y en presencia de un agente reductor que convierta el radical sulfato o el SO_2 que queda en libertad a esa elevada temperatura, en un óxido de azufre más bajo, que es eliminado. Los agentes reductores que pueden ser empleados para este fin, incluyen gases o vapores, tales como hidrógeno, monóxido de carbono, ácido sulfhídrico, azufre amoniacal, metano. No todos ellos son igualmente eficaces en las mismas condiciones de temperatura. El ácido sulfhídrico, por ejemplo, actúa con eficacia a una temperatura mínima del orden de los 400 a los 425°C , en tanto que el metano requiere una temperatura mucho más alta, del orden de los 750 a los 790°C . Todos los restantes agentes reductores citados son eficaces a una temperatura mínima compren-



307

5 dida entre los 537°C y los 760°C. La desulfatación puede ser llevada a cabo en ausencia de un agente reductor, pero la desulfatación térmica no tiene lugar, a velocidad razonable, por bajo de los 816°C, exige un aporte de calor considerablemente mayor y es difícil de controlar a causa de la posibilidad de inducir una reacción exotérmica, tal como la transformación cristalina que podría tener lugar a estas elevadas temperaturas.

10 La manera de llevar a cabo la desulfatación tiene importancia desde el punto de vista de las propiedades finales físicas y catalíticas de los comprimidos catalíticos terminados. Así se ha visto que la presencia del vapor de agua durante la reducción u otra descomposición del sulfato contenido en la arcilla, da por resulta-
15 do la obtención de un catalizador con tendencia a producir poco cok, es decir, el catalizador obtenido de este modo presenta comparativamente mejor relación gasolina/cok en el cracking de hidrocarburos, operando en las condiciones corrientes, que los catalizadores de caolín preparados sin
20 el empleo de vapor de agua. Como posible alternativa, la descomposición de los sulfatos, por reducción especialmente, podría ser llevada a cabo en ausencia de vapor de agua y someter después la arcilla desulfatada a la acción del vapor de agua a una temperatura por encima de 537°C
25 a 845°C, aproximadamente, o cerca de la que da lugar a un comienzo de sinterización de la arcilla. La fase subsiguiente de tratamiento por vapor de agua tiene tam-



228507

bién a disminuir la tendencia coquizante del catalizador pero, no obstante, es preferible emplear el vapor de agua durante la descomposición del sulfato no solo por la conveniencia de la operación sino también así se asegura
5 mejor la obtención repetida de catalizadores de tendencia coquizante más baja. En la operación recomendada, la desulfatación de los comprimidos de arcilla sulfatada es llevada a cabo a temperaturas comprendidas entre 593 y 870°C, mejor a 732°C, o más, empleando una mezcla reductora de gases compuesta de vapor de agua e hidrógeno. A
10 temperaturas de 704°C, y superiores, los gases pueden contener tan pequeña cantidad de hidrógeno como 1 mol % y ser eficaces. A temperaturas más bajas, son necesarias mayores concentraciones del agente reductor en la mezcla de gases. En lugar de, o en adición al hidrógeno, puede
15 emplearse en la mezcla de gases reductores, el monóxido de carbono en la misma proporción total aproximada en la mezcla, de gas reductor a vapor de agua que la indicada anteriormente en el caso del hidrógeno solo. El monóxido de carbono es menos eficaz que el hidrógeno a tempe-
20 raturas inferiores a 650°C.

Quando se emplea el ácido sulfhídrico como agente reductor con o sin la presencia simultánea de vapor de agua, son eficaces temperaturas más bajas de
25 unos 400°C. Para asegurar la producción de catalizadores de baja tendencia coquizante, pero quizás con alguna ganancia en actividad catalizadora, la arcilla desul-



228507

fatada debe ser sometida a una subsiguiente operación de tratamiento por vapor de agua a temperaturas superiores a 732°C y, preferiblemente, entre 816 y 870°C.

5 Cuando se emplea el ácido sulfhídrico a temperaturas de 565°C o superiores, puede quedar en libertad y por lo tanto activado el hierro presente en forma combinada, en el retículo de la arcilla. En tal caso, es mejor eliminar el hierro puesto en libertad con vapores de NH_4Cl . (El tratamiento con cloruro puede ser
10 combinado con la fase de tratamiento por vapor de agua).

En general, cuando se lleva a cabo la reducción en ausencia de vapor de agua, el subsiguiente tratamiento por vapor de agua debe ser efectuado por encima de los 732°C y, preferiblemente, entre los 760-
15 870°C, empleando vapor de agua de 100% o diluido con un gas inerte hasta una proporción aproximada de 70-80%.

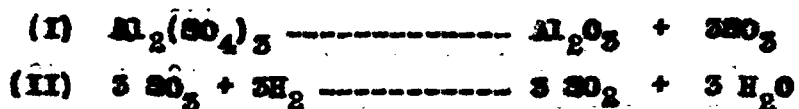
Como se ha indicado antes, la descomposición del sulfato puede ser efectuada sin agentes reductores si se opera a una temperatura suficientemente elevada, que no baje de unos 870°C, pero no necesariamente
20 con igual facilidad o eficacia como cuando se hace uso de agentes reductores. Aun en la estricta descomposición térmica de la arcilla sulfatada es ventajosa la presencia del vapor de agua.

25 En el proceso reductor de descomposición del sulfato, la reacción inicial representada más abajo por la ecuación (I) es endotérmica; la reacción de la



50257

segunda fase (II) es exotérmica.



De aquí que una vez iniciada la reacción representada por la ecuación (I), la reducción del SO_2 suministra, por lo menos, una parte del calor requerido para la ulterior descomposición del sulfato de alúmina.

EjemPlo I

Una arcilla de Georgia fué sulfatada por tratamiento con ácido sulfúrico de 66° Baumé, convertida en comprimidos y calentada en baño de aceite a unos 150° C, durante cuatro horas. El catalizador sulfatado contenía 36,8 % en peso (a base de arcilla desecada a 105° C) de ión SO_4 , dió una pérdida total por calcinación del 50,8% (a 982° C, durante 2 horas) y contenía 64,1% de SO_2 a base de producto calcinado.

La arcilla citada fué desulfatada por tratamiento a 732° C durante cuatro horas con 10% de H_2 y 90% de vapor de agua. Las propiedades del catalizador están resumidas en el cuadro que sigue:

Cuadro 1.

Propiedades físicas:

Area superficial en m/g cuadrados	145
Densidad aparente en kg/l	0,78
Indice de Dureza	89
Pérdida por desgaste a chorro	56
Dureza sobre filo de cuchilla (gm) 13.000 +	.



22857

El índice de dureza (H.I.) del catalizador
fue determinado mediante un ensayo standard considerado
como una medida empírica del desgaste por rozamiento. En
este ensayo, los comprimidos del catalizador de tamaño del
5 tamiz de 3 a 5 mallas, son hechos rodar con bolas de acero
en un recipiente cilíndrico, en torno a su eje longitudi-
nal, durante una hora a velocidad constante. El Índice de
Dureza (H.I.) se calcula después pesando el catalizador
retenido en un tamiz de 6 mallas, del modo siguiente:

10
$$HI = \frac{\text{Peso de la fracción tamiz 6 mallas} \times 100}{\text{Peso de la muestra original (tamiz 3 a 5 mallas)}}$$

La dureza sobre filo de cuchilla se deter-
mina cargando un filo de cuchillas del tipo empleado en
las balanzas de análisis) colocado sobre la superficie
15 cilíndrica del comprimido, hasta que éste se rompe.

El desgaste al chorro se determina inyec-
tando un chorro de aire a través de una capa del catali-
zador contenido en una matraz Erlenmeyer invertido, du-
rante una hora, para obligar a los comprimidos a que
20 choquen con las paredes y el fondo del matraz. La pér-
dida en peso debida a las porciones finas arrastradas
por el chorro, se considera como % de pérdida por des-
gaste al chorro.

El comportamiento catalítico del catali-
zador en cuestión fue determinado por el método standard
25 "CAT-A" (Ver "Laboratory Method for Determining the Acti-
vity of Cracking Catalysts" por J. Alexander y H.R. Shimp,



228507

página R 537, National Petroleum News, 2 de Agosto de 1944) empleándolo para el cracking de un gas oil ligero, bajo condiciones normalizadas, con los siguientes resultados:

5	Carga % de gasolina en volumen	36,2
	Carga % de cok en peso	4,0
	Carga % de gas en peso	8,7
	Densidad del gas (aire=1)	1,4

Una planta piloto de leche fijo funcionando con un Gas Oil de East Texas de 56-77% a 452°C a una razón espacial que daba el 50% de conversión (en volumen, dió los siguientes resultados:

	Gasolina C ₅ + (196°C a 90%) % en volumen	26,2
	Gas oil % en volumen	50,00
15	Fracción C ₄ % en volumen	12,6
	Gas seco % en peso	5,9
	Cok (incluyendo 7% H ₂) % en peso	3,7
	Nº de octano F ₁ claro	92,4
20	Razón espacial de conversión de 55% en volumen en la proporción de 5 volúmenes cat/aceite (calculada)	3,0

La razón espacial indicada arriba para la conversión de 55% en volumen, es 2,4 veces la requerida para una conversión análoga, a la misma temperatura y proporción de catalizador aceite cuando se emplea un catalizador comercial de bentonita activada al ácido (Índice CAT-A 26).



228507

Prosiguiendo el tratamiento por vapor de agua del catalizador desulfatado antes citado, por encima de los 732°C, se consigue una reducción adicional en las tendencias coquizantes. Así, con cuatro horas de tratamiento por vapor de agua de la arcilla reducida antes citada a 787°C en vapor de agua de 100%, se obtuvo una disminución del 45 % en la coquización (CAT-A) con solo una disminución aproximada del 6 % en el rendimiento de gasolina.

La arcilla sulfatada original, fué luego ensayada por desulfatación en 10% de hidrógeno y 90% de vapor de agua en una serie de pruebas a varias temperaturas por encima de 732°C y hasta los 900°C. Se observó, que con el aumento de la severidad de las condiciones de desulfatación (mayor temperatura o más tiempo) disminuyó el área superficial del catalizador con significativa reducción de la tendencia a la coquización y algún sacrificio en el nivel de producción de gasolina. Para una temperatura dada, y para una atmósfera reductora determinada, el área superficial pasa por un valor máximo que decrece cuando aumenta el tiempo de tratamiento térmico, una vez que haya sido eliminado sustancialmente todo el sulfato, en tanto que la tendencia coquizante decrece continuamente a medida que se prolonga la duración del tratamiento.

En general, se prefiere una temperatura máxima de tratamiento de unos 816°C a unos 843°C puesto



que, por encima de 870°C la reducción en la cantidad de
 cok vá acompañada de una pérdida desproporcionada en la
 actividad productora de gasolina. Lo mismo es de aplica-
 ción para el subiguiente tratamiento por vapor de agua
 5 del catalizador ya reducido (desulfatado).

EjemPlo II

Un caolín plástico Higar (HFK) procedente
 del Condado de Putnam, Florida, fué sulfatado para obte-
 ner comprimidos que contenían 36,2 partes en peso de
 10 H_2SO_4 adicionado por cada 100 partes de arcilla (a base
 de arcilla seca a 105°C.)

Los comprimidos sulfatados fueron calenta-
 dos a 371°C en una corriente de nitrógeno seco, después
 fueron hechos pasar hidrógeno y vapor de agua, se dejó
 15 que la temperatura subiese a 732°C y se mantuvieron apro-
 ximadamente a esta temperatura durante cuatro horas en
 una atmósfera de 90% H_2O y 10% de H_2 .

Los comprimidos resultantes del tratamien-
 te anterior, presentaron las siguientes características
 20 físicas:

	Área superficial, M^2/g	79
	Densidad aparente Kg/l	0,98
	Índice de Dureza	96
	% de pérdida por desgaste al chorro	27
25	Dureza sobre filo de cuchilla (gm)	13.700 +



EJEMPLO III

Se partió del caolín sulfatado descrito en el ejemplo I que fué reducido en un cierto número de ensayos separados, con metano y amoniaco a 732°C y 787°C y durante 1, 2 y 4 horas, respectivamente. Se observaron los mismos efectos de la temperatura y del tiempo que por los tratamientos por hidrógeno del Ejemplo I. La reducción del caolín sulfatado a 787°C durante cuatro horas con 5 % de metano y 95% de nitrógeno tuvo por resultado un catalizador que, por el método "CAT-A", dió 70% más de facultad coquizante con el mismo nivel de gasolina (3% más bajo), aproximadamente, que un caolín tratado durante el mismo tiempo y a la misma temperatura, con 5% de metano y 95% de H₂O.

El catalizador preparado por reducción del caolín sulfatado antes descrito, con 7% de NH₃, 93 % de H₂O a 787°C durante cuatro horas dió, en un ensayo de cracking "CAT-A", un rendimiento en gasolina del 32,4% por volumen de la carga y 2,6 % en peso de cok. La reducción de la arcilla sulfatada con la misma proporción de amoniaco en la mezcla gaseosa y a la misma temperatura durante 1 y dos horas respectivamente, produjo catalizadores de mayor tendencia coquizante y aproximadamente con el mismo nivel de gasolina o ligeramente superior, sucediendo lo mismo cuando parte de vapor de agua fué sustituido por nitrógeno (7% NH₃, 19% H₂O, 74% N₂)



228537

EJEMPLO IV

Los comprimidos de arcilla sulfatada des-
 critos en el Ejemplo I precedente, fueron sometidos a una
 reducción durante 12 horas a 676°C en un gas de la si-
 guiente composición que fué introducido a razón de 5 mo-
 les de CO + H₂ por mol de SO₂ en la arcilla:

	<u>Moles %</u>
CO ₂	6
CO	3
H ₂	2
H ₂	44
H ₂ O	45

Los comprimidos fueron tratados después
 a la misma temperatura con 50% de hidrógeno y 50 % de un
 gas inerte seco (nitrógeno). Las propiedades de los com-
 primidos del catalizador desulfatado aparecen tabuladas
 a continuación y comparadas con una muestra preparada de
 modo análogo y sometidas después a la acción de vapor de
 agua 100% durante cuatro horas a 732°C.

CUADRO 2

	<u>Reducción</u>	<u>Vapor de agua</u>
Densidad aparente kg/l	0,77	
Indice de Dureza	87	
% de pérdida por desgaste al chorro	40	
Area superficial M ² /g	131	108
% en peso de contenido de SO ₂ (a base de producto calcinado)	0,6	



228507

Rendimiento CAT-A

	Gasolina, % en volumen de la carga	29,9	32,3
	Cok, % en peso	3,8	2,7
	Gas, % en volumen	8,3	6,1
5	Densidad del gas	1,24	1,36

EJEMPLO V.

La desulfatación de la arcilla descrita en el ejemplo anterior fué modificada en otra carga empleando la misma composición de gas reductor a 676°C durante 9 horas, introducido a razón de 3,8 moles de CO + H₂ por mol de SO₂ en la arcilla, seguida de tratamiento de barrido con 50% de hidrógeno. A una parte de esta carga desulfatada, se le dió un tratamiento posterior a 732°C, durante cuatro horas con vapor de agua 100%. Las propiedades de dureza del catalizador resultaron más favorables que las del ejemplo precedente, pero sin embargo, presentó una tendencia coquizante algo más elevada en un ensayo "CAT-A". El catalizador fué utilizado para el craking de una fracción de gas oil (56-77% en volumen) de un petróleo crudo de East Texas, con los siguientes resultados:

CUADRO 3

Tratamiento por vapor de agua 100%

	<u>Antes</u>	<u>Después</u>	
25	Conversión, % en volumen	50	50
	C ₅ + gasolina, % en volumen 198°C a 90%	35,8	36,3
	Gas oil catalítico, % en volumen	50,0	50,0



228507

Fracción C ₄ . % en volumen	5,3	5,2
Cok (incluyendo 7% H) % en peso	4,6	3,8
Octano F ₁ claro		92,8

Propiedades físicas del catalizador

5	Desgaste al chorro, % de pérdida en peso	27
	Índice de Dureza	92
	SO ₂ , % en peso (a base de producto calcinado)	1,5

10 En la descripción que precede, se exponía que el caolín sulfatado fué preparado mezclando la arcilla bruta con ácido sulfúrico y haciendo comprimidos con la mezcla ácido-arcilla sometidos después a un envejecimiento o calentamiento, tal como el ensilado para completar la reacción entre el ácido sulfúrico y la arcilla. Si se desea,

15 la arcilla sulfatada puede ser preparada mediante una fase de tratamiento por vapor; por ejemplo, sometiendo la arcilla a una temperatura elevada, del orden de los 250-650°C, para ponerla en contacto con un gas o vapor que forme un ácido fuerte en solución acuosa, tal como

20 el trióxido de azufre. En el tratamiento recomendado, empleando la fase de sulfatación con vapor, la arcilla es tratada con trióxido de azufre a una temperatura comprendida entre 343-482°C. Por encima de los 482°C puede disminuir el área superficial de la arcilla, lo que va acompañado de un efecto adverso en las propiedades catalíticas

25 cas del producto acabado.

De preferencia, el trióxido de azufre se



228507

diluye con un gas portador inerte o gas de dilución tal como el nitrógeno o análogo. Puede emplearse una concentración de trióxido de azufre tan baja como la de 6 moles por ciento aunque porcentajes molares mayores de trióxido de azufre en el gas de tratamiento, darán por resultado una velocidad de sulfatación más rápida. Porcentajes molares de trióxido de azufre apreciablemente más altos que 30 moles por ciento en el gas de tratamiento, presentan poca ventaja y de hecho, las concentraciones de trióxido de azufre gaseoso que excedan de 45 moles por ciento parece ser que dan menores áreas superficiales para un dado nivel de sulfatación de la arcilla, que porcentajes molares más bajos y por lo tanto no deben ser recomendados.

Como se ha visto que empleando para la sulfatación gases de tratamiento con concentraciones en trióxido de azufre superiores a 45 moles por ciento se obtiene un producto que tiene menor área superficial que el que se forma con menores concentraciones de trióxido de azufre cuando se tratan a un nivel dado de sulfatación y no parece ser haya ventaja alguna o desventaja en emplear concentraciones de trióxido de azufre entre 30 y 45 moles por ciento con respecto a concentraciones más bajas de trióxido de azufre, los sulfatadores comerciales pueden ser hechos funcionar con vapores de ácido sulfúrico obtenidos haciendo hervir ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, la sulfatación puede ser llevada a cabo, aunque sin igual éxito, con concentraciones en trióxido de azufre por en-



228507

cima de 45 moles por ciento y hasta con 100 moles por ciento.

Un método recomendado de sulfatación, es sulfatar las partículas de caolín o los comprimidos, en una operación de tipo de lechos movibles en la que tales partículas o comprimidos se mueven hacia abajo solicitados por la fuerza de la gravedad. Sin embargo, pueden ser utilizados otros procedimientos de sulfatación, tales como sulfatar un lecho de partículas fluidificadas o fijas.

EjemPlo VI

Con caolín plástico Higar se hizo una papilla en agua y se adicionaron a la papilla partículas de arcilla pulverizada del mismo tipo de arcilla para formar una mezcla que fué expulsada en forma de comprimidos. Estos comprimidos fueron sulfatados por contacto durante 23 horas, a una temperatura de 332-424°C, con una gas de tratamiento compuesto de 35,0 moles por ciento de trióxido de azufre, 59,0 moles por ciento de vapor de agua y 6 moles por ciento de aire. La arcilla sulfatada resultante tuvo una densidad aparente de 1,19-1,22 kilogramos por litro y un contenido de trióxido de azufre de 21,9 por ciento (a base de producto calcinado).

Los mencionados comprimidos de arcilla fueron reducidos durante 4 horas a 732°C, en un gas compuesto de 10 moles por ciento de hidrógeno y 90 moles por ciento de vapor de agua. El catalizador obtenido de es-



ta manera tuvo una densidad aparente de 0,99 kilogramos por litro, un Índice de Dureza de 91, una pérdida de 55 por desgaste al ochorro, una dureza sobre filo de cuchilla de más de 11.600 gramos y un área superficial de 59 metros cuadrados por gramo.

En algunos casos, puede ser conveniente disminuir el contenido en hierro del catalizador, especialmente cuando la arcilla de que se parte contenga hasta 1%, aproximadamente, o más de hierro (determinado como Fe_2O_3). La eliminación del hierro de la arcilla caolínica se consigue fácilmente, de manera que el contenido en hierro quede reducido a menos del 0,4 % de Fe_2O_3 o aproximadamente, sometiendo los comprimidos o gránulos de la arcilla a un tratamiento a elevada temperatura, eficaz para dejar en libertad el hierro en el retículo de la arcilla, después de lo cual el hierro que queda libre es eliminado de la arcilla convirtiéndolo en cloruro férrico volátil. Por ejemplo, los comprimidos de arcilla obtenidos por sulfatación y desulfatación de una arcilla caolínica, tal como se describe en los anteriores ejemplos, son sometidos a un tratamiento con ácido sulfhídrico u otro gas sulfurante, a temperaturas del orden de los 640-870°C, pero antes de que la arcilla experimente una fusión incipiente sustancial. De esta manera, es puesto en libertad el hierro en el retículo de la arcilla.

En lugar de un tratamiento inicial sulfurante, un tratamiento a elevada temperatura, por sólo la



acción del calor, por ejemplo, entre los 870-926°C, aproximadamente, puede ser empleado para llevar a cabo la puesta en libertad del hierro contenido en el retículo de la arcilla. De cualquier modo, el hierro puesto en libertad, es convertido después en óxido férrico, por exposición al aire, por ejemplo y la arcilla resultante es calentada en presencia de cloruro amónico, a una temperatura lo suficientemente alta para que tenga lugar la transformación del hierro en cloruro férrico. Durante semejante transformación, son vigiladas las condiciones, incluyendo la temperatura, para evitar la reducción a cloruro ferroso, como podría suceder si no se tomasen tales precauciones, bajo la influencia del hidrógeno que podría desprenderse, por descomposición, del grupo amonio. Finalmente, el cloruro férrico es eliminado totalmente de la arcilla purgándola con aire o con un gas inerte o vapor a elevada temperatura, con la que se vaporiza el cloruro férrico y queda eliminado junto con otros compuestos volátiles presentes.

La cantidad de gas sulfurante o de otro gas o vapor de tratamiento, tal como ácido sulfhídrico, bisulfuro de carbono o similares, debe ser suficiente, por lo menos, para combinarse químicamente con todo el hierro presente en la arcilla. De preferencia, se emplea un exceso considerable de dicho gas o vapor de tratamiento, digamos, el doble por lo menos de la cantidad requerida teóricamente para la transformación de todo el hierro contenido en la arcilla.



2255

El cloruro amónico empleado para transformar en cloruro férrico todos los compuestos de hierro existentes en la arcilla, puede ser usado bien en forma de vapor, mezclado preferentemente con un gas o vapor portador inerte, tal como el nitrógeno, o en solución acuosa o análoga. La concentración de esta solución, así como la concentración de la mezcla vaporizada de cloruro de amonio y del gas o vapor portador, es arbitraria, siendo únicamente importante en este respecto, que la cantidad total de cloruro amónico presente en la arcilla, en las condiciones de reacción, sea lo suficientemente grande para transformar en cloruro férrico la cantidad total de compuestos de hierro presentes en la arcilla. Preferiblemente, se añade también a la arcilla sujeta a tratamiento, un considerable exceso de cloruro amónico, es decir, el doble por lo menos de la cantidad exigida teóricamente para este fin.

Si se emplea una solución acuosa de cloruro amónico, esta disolución es añadida a la arcilla en comprimidos o en otra forma, es tratada de la misma manera que queda antes descrita, a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente superior, mojando las partículas de arcilla conformadas en dicha solución o sumergiéndolas en ella durante un cierto periodo de tiempo para que dichas partículas se impregnen de dicha disolución.

Es evidente que, sin apartarse del espí-



04

rita y ámbito del invento, pueden ser hechas muchas modificaciones y variaciones del mismo tal como queda descrito anteriormente y, por lo tanto, sólo deben ser impuestas aquellas limitaciones que se indican en las reivindicaciones anejas.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un método para preparar catalizadores para cracking, activos y duros a partir de arcillas caolínicas, que comprende la sulfatación de tales arcillas y someter después las arcillas a un tratamiento que incluye la descomposición del sulfato y el tratamiento por vapor de agua a elevada temperatura.

2º. - Un método tal como se define en la reivindicación 1, en el que la descomposición del sul-



2285-1

fato es llevada a cabo sobre la arcilla en forma de comprimidos.

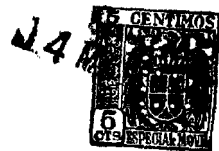
5 3^a. - Un método tal como se define en las reivindicaciones 1 y 2, en el que la descomposición del sulfato es llevada a cabo por reducción.

4^a. - Un método tal como se define en la reivindicación 3, en el que semejante reducción es efectuada en presencia de vapor de agua.

10 5^a. - Un método tal como se define en la reivindicación 3, en el que la arcilla después de la fase de reducción, es sometida a la acción del vapor de agua a elevada temperatura.

15 6^a. - Un método, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la arcilla es sometida a la acción de una atmósfera reductora en presencia del vapor de agua para llevar a cabo la descomposición del sulfato y es sometida después a otro tratamiento por vapor de agua a elevada temperatura.

20 7^a. - Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que mediante la citada sulfatación, la arcilla es llevada a un contenido en sulfato de, por lo menos, el 15% de SO_4 , a base del peso de la arcilla seca, seguido de la formación de comprimidos con la arcilla sulfatada y sometiendo los comprimidos obtenidos, opcionalmente en presente del vapor de agua, a un tratamiento con
25 un agente reductor en forma de vapor y a temperatura superior a 400°C para expulsar el SO_3 .



2285

8ª. - Un método como se define en la reivindicación 7, en el que el tratamiento con un agente reductor se efectúa en una atmósfera de vapor de agua e hidrógeno, a una temperatura del orden de los 593-870°C.

5 9ª. - Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 7, de preparación de un catalizador activo duro, caracterizado porque la sulfatación se efectúa tratando la arcilla con ácido sulfúrico, seguida del moldeo en comprimidos de la arcilla tratada, envejecimiento de
10 los comprimidos a una temperatura de 150°C por lo menos y por bajo de la temperatura de descomposición del H_2SO_4 para ultimar la conversión en sulfato de la alúmina de la arcilla, antes de someter los comprimidos al tratamiento que dá lugar a la descomposición del sulfato contenido en
15 la arcilla.

10ª. - Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los comprimidos de arcilla que contienen ácido, son envejecidos calentándolos en un baño de aceite durante el tiempo suficiente para que tenga lugar
20 sustancialmente la utilización completa del ácido por reacción con la alúmina de la arcilla.

11ª. - Un método como queda definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado, además, porque la sulfatación de la arcilla es efectuada por una fase de tratamiento de vapor con trióxido de
25 azufre.



14 MAY 1956

28507

12ª. - Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que semejante fase de tratamiento por vapor sulfatante es llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 345 y 462°C, aproximadamente.

5 13ª. - Un método de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque la fase de tratamiento con vapor sulfatante es aplicada a la arcilla en estado de comprimidos.

10 14ª. - Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque después de la descomposición del sulfato de la arcilla, ésta es sometida a un procedimiento que incluye un tratamiento a elevada temperatura para llevar a cabo la eliminación del hierro de la arcilla.

15 15ª. - Un método de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado, además, porque el repetidas veces citado procedimiento, incluye la conversión del hierro en cloruro por tratamiento con cloruro amónico y la volatilización del cloruro férrico así formado.

20 16ª. - Un método para preparar catalizadores para cracking.

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

25 Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 14 MAY 1956

P. A.

Albino de Ezaburu
Por Poder

DG/.