

26 4 7 9 6

26 4 7 9 6



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 10 de Febrero de 1961, con el Nº. 264.796.

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE CONVERSION"

Este invento se refiere a un catalizador para la conversión de hidrocarburos. Más específicamente, el invento se refiere a un catalizador de conversión de hidrocarburos que puede utilizarse para someter los hidrocarburos al hidrocracking y a un procedimiento para preparar dicho catalizador.

La hidrogenación destructora, que puede designarse asimismo como "hidrocracking", para distinguirla de la simple adición de hidrógeno a los enlaces no saturados entre hidrocarburos, supone cambios definidos en la es-

264796



5 estructura y puede designarse como cracking en condiciones de hidrogenación, de manera que los productos de punto de ebullición inferior de las reacciones de cracking se hallan considerablemente más saturados que cuando no están presentes ni hidrógeno ni materiales que suministren hidrógeno. Los procedimientos de hidrogenación destructo

10 ra se emplean más frecuentemente en carbones o aceites pesados residuales o destilados para la producción de rendimientos considerables de productos saturados, de bajo punto de ebullición y, en alguna extensión, para producir productos intermedios que son utilizables como combustibles domésticos y aún fracciones más pesadas que encuentran aplicaciones y son apropiadas como lubricantes. Estos procesos de hidrogenación destructora, o hidrocracking, pueden llevarse a cabo, bien en un método puramente térmico o en presencia de un catalizador. Se ha empleado un gran número de materiales como catalizadores, por ejemplo, los metales del grupo del hierro, incluyendo hierro, níquel o cobalto y los óxidos y sulfuros de cromo, molibdeno y tungsteno, que representan los metales de la columna izquierda del grupo VI, de la Tabla Periódica (grupo VI B). Además, se han envasado numerosos metales y óxidos metálicos mezclados como catalizadores, así como sales metálicas menos frecuentes.

25 El hidrocracking, o ruptura de enlaces carbono-carbono, es relativamente importante para el tratamiento de gasolinas de cracking, en particular, gasolinas de cracking térmico, solas o mezcladas con gasolina de primera destilación. El cracking controlado o selectivo es muy conveniente, ya que, normalmente, dicho cracking da lu-

30

264796



gar a un producto con características antidetonantes mejo-
radas. En general, los productos de bajo peso molecular
poseen índices de octano superiores, y así, una gasolina
final, de peso molecular medio inferior, tendrá, normal-
mente, una relación de octano superior. For otra parte, -
5 durante la reacción de cracking, tiene lugar isomeriza-
ción u otras transposiciones moleculares, lo que da lu-
gar, asimismo, a productos que poseen características an-
tidetonantes superiores. El cracking selectivo es parti-
cularmente ventajoso cuando el material de carga contie-
ne componentes que hierven por encima de unos 204°C, con
10 objeto de convertir estos componentes en fracciones que
hierven por debajo de unos 204°C. Por tanto, es evidente
que el cracking selectivo no sólo da lugar a un producto
de calidad mejorada, sino que, también, produce un aumen-
to de la cantidad del producto deseado.

Sin embargo, el cracking debe ser selectivo y no -
debe dar lugar a la descomposición de los hidrocarburos
normalmente líquidos, dando, en forma considerable o de
modo completo, hidrocarburos normalmente gaseosos. El --
20 cracking selectivo deseado comprende, generalmente, la -
ruptura de una molécula de hidrocarburo de punto de ebu-
llición elevado en dos moléculas que sean hidrocarburos
normalmente líquidos. En una menor extensión, comprende
la eliminación de grupos metilo, etilo y propilo que, en
25 presencia de hidrógeno, se convierten en metano, etano y
propano. Sin embargo, la eliminación de estos radicales
se reduce a un mínimo, controlando la composición del ca-
talizador y, en una cierta extensión, controlando las --
30 condiciones de reacción. Por ejemplo, en presencia de hi

264796



drógeno, el decano puede reducirse a dos moléculas de --
pentano, el heptano a hexano y el nonano a octano o hep-
tano. Por otra parte, el cracking sin controlar o no se-
lectivo dará lugar a la descomposición de hidrocarburos
5 normalmente líquidos dando hidrocarburos normalmente ga-
seosos, por ejemplo, mediante la desmetilación continua-
da de heptano normal, produciendo siete grupos metilo --
que, en presencia de hidrógeno, se convierten en metano.

Otra objeción importante al cracking sin controlar
10 o no selectivo es que este tipo de cracking dará lugar a
la formación más rápida de cantidades mayores de cok o -
materiales carbonosos que se depositan en el catalizador
y disminuyen o destruyen su actividad para catalizar las
reacciones deseadas. Esto, a su vez, da lugar a ciclos o
15 períodos más breves de tratamiento, con la consiguiente
necesidad de regenerar más frecuentemente el catalizador
quemando el producto carbonoso del mismo. Si se destru-
yera la actividad del catalizador, podría ser necesario
dejar fuera de servicio la instalación para apartar el -
20 catalizador viejo y sustituirlo con catalizador nuevo.

El presente invento proporciona un catalizador que
cumplirá todas las exigencias del hidrocracking controla-
do o selectivo, antes indicado, de modo que puedan obte-
nerse los rendimientos óptimos del producto deseado en -
25 el proceso de hidrocracking. El catalizador de acuerdo -
con el presente invento comprende un agregado de un so-
porte sólido del catalizador y, al menos, un componente
elegido entre los metales y óxidos de los metales de los
grupos VI B y VIII de la Tabla Periódica de los elemen-
30 tos, habiéndose oxidado el agregado a una temperatura --

26 4 7 9 6



prácticamente en el intervalo de 700° a 760°C y reduciéndose, posteriormente, en presencia de hidrógeno.

5 El invento proporciona, además, un procedimiento para preparar un catalizador de conversión que permita realizar un proceso del hidrocracking en las condiciones económicas más interesantes, mediante el cual, la máxima cantidad de hidrocarburos se convierte en los productos deseados. En este procedimiento de acuerdo con el invento, un soporte sólido del catalizador se impregna con un compuesto de, al menos, uno de los metales de los grupos VI B y VIII de la Tabla Periódica de los elementos, y el soporte impregnado se somete a un tratamiento de oxidación a una temperatura esencialmente en el intervalo de 700 a 760°C y, posteriormente, a un tratamiento de reducción a temperatura elevada en presencia de hidrógeno.

10

15

Se ha descubierto que la temperatura a la que se calcina u oxida un agregado que comprenda un compuesto de, al menos, uno de los metales de los grupos VI B y VIII de la Tabla Periódica de los elementos sobre un soporte sólido, es importante para obtener un catalizador que actué con la máxima eficacia, obteniendo el tipo de producto deseado. Así, aparte del soporte, el catalizador comprende, por lo menos, un metal u óxido del mismo, elegido del grupo que consta de cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio. Entre los soportes sólidos adecuados, se encuentran diversos materiales que son eficaces como catalizadores de cracking, por ejemplo, los silicatos de aluminio que existen libres en la naturaleza, en particular, cuando se tratan por ácido, y los agregados

20

25

30

264796



5 producidos sintéticamente de sílice-alúmina, sílice-óxido de circonio, sílice-alúmina-óxido de circonio, sílice-óxido magnésico, sílice-alúmina-óxido magnésico, sílice-alúmina-óxido de torio y alúmina-óxido de boro. El soporte preferido comprende un agregado sintético de sílice y alúmina.

Los soportes sólidos producidos sintéticamente pueden obtenerse de cualquier forma apropiada, incluyendo los métodos de coprecipitación, separados o sucesivos.

10 Por ejemplo, puede prepararse la alúmina añadiendo un reactivo como el hidróxido amónico o carbonato amónico a una sal de aluminio, como el cloruro de aluminio, nitrato de aluminio o acetato de aluminio, en cantidad para formar hidróxido aluminico, que por secado se convierte en alúmina. Como sal de aluminio, se prefiere emplear un
15 cloruro de aluminio, por ser conveniente en los tratamientos posteriores de lavado y filtración y, asimismo, porque parece dar los mejores resultados. Después que se ha formado la alúmina, se lava y filtra, en general, una
20 o más veces para eliminar las impurezas solubles, mejorándose la filtración de la alúmina cuando las aguas de lavado contienen una pequeña cantidad de hidróxido amónico.

25 La sílice puede prepararse de cualquier forma apropiada, por ejemplo, mezclando vidrio soluble y un ácido mineral en las condiciones de precipitación de un hidrogel de sílice, que se lava con agua, que contenga una pequeña cantidad de electrolito para eliminar los iones sodio. Los óxidos de magnesio, torio y circonio pueden prepararse por métodos análogos, bien conocidos.
30

26 4 7 96



5 Cuando se desee preparar el catalizador en forma de partículas de forma y tamaño uniforme, esto puede conseguirse fácilmente triturando la torta de óxido, parcialmente seca, con un lubricante apropiado, como el ácido esteárico, colofonia o grafito, y dando después forma a las partículas en un aparato de extrusión o de formación de píldoras.

10 Cuando el componente de cracking comprenda, por lo menos, dos óxidos inorgánicos refractarios, el agregado puede prepararse de cualquier forma conocida apropiada, incluyendo métodos de coprecipitación, separados o sucesivos.

15 Los componentes de cracking preferidos que comprenden sílice-alúmina y sílice-alúmina-óxido de circonio, se fabrican, preferentemente, mezclando un ácido, como el ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, con vidrio soluble comercial, en las condiciones de precipitación de la sílice, lavando con agua acidulada o eliminando de otra forma los iones sodio, mezclando con una sal de aluminio, como el cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio y/o una sal de circonio, y añadiendo o un precipitante básico, como el hidróxido amónico para precipitar alúmina y/o óxido de circonio, o formando el óxido u óxidos deseados por descomposición térmica de la sal, según los casos. El componente de cracking de sílice-alúmina-óxido de circonio puede formarse agregando las sales de aluminio y/o circonio juntas o separadamente. Los otros componentes de cracking pueden prepararse en una forma similar, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Los óxidos o agregados de óxidos de

20

25

30

264796



forma esférica son también muy apropiados. Estos pueden prepararse por los métodos conocidos, que, generalmente, suponen el paso de gotitas de soluciones coloidales de los óxidos por un baño de aceite, en condiciones que provoquen la fijación de los materiales en forma de esferas de gel, que se dejan, entonces, en reposo, se lavan y se secan. Un método típico de preparar un componente de cracking de sílice-alúmina se ilustra aquí en lo que sigue en el primero de los ejemplos, y el componente de cracking producido en este ejemplo representa un soporte particularmente preferido para ser utilizado en el catalizador del presente invento.

El componente del catalizador que comprende el metal del grupo VI B y/o grupo VIII está agregado al soporte sólido generalmente en una cantidad total de 0,01% a 20% en peso, aproximadamente, del catalizador, calculado como metal. Los metales particularmente convenientes incluyen el platino, paladio, níquel y molibdeno y pueden incorporarse en el catalizador en cualquier forma apropiada. Una de estas formas es mezclar el componente metálico con el componente de cracking, formando una solución acuosa del halogenuro del metal, por ejemplo cloruro de platino, cloruro de paladio, cloruro de níquel, cloruro de molibdeno, cloruro de cromo, cloruro de tungsteno, bromuro de platino, bromuro de paladio, bromuro de níquel o bromuro de molibdeno ó de un nitrato, por ejemplo nitrato de níquel, nitrato de molibdeno o molibdato amónico, diluir después la solución y agregar la solución diluída resultante al componente de cracking en un secador de vapor. En otro método, se añaden soluciones acuo-

26 4 7 96



sas separadas del compuesto metálico e hidróxido amónico, produciendo la solución resultante un pH en el intervalo de 5 a 10, aproximadamente. Esta solución se mezcla, a continuación, con el otro componente del catalizador.

5 Otras formas apropiadas, en las que pueden emplearse los metales, incluyen soluciones coloidales o suspensiones, por ejemplo, del cianuro, hidróxido, o sulfuro del metal deseado.

10 La concentración del metal u óxido metálico, elegido de los grupos VI B y VIII de la Tabla Periódica, se hallará de preferencia en el intervalo de 0,01% a 10% en peso del catalizador final (calculado como metal).

15 El agregado resultante, una vez que se hallan presentes en el mismo todos los componentes del catalizador, se seca a continuación durante un período que oscila de 1 a 8 horas, aproximadamente, o más, en un secador de vapor, y se oxida, a continuación, en una atmósfera oxidante, como aire u otro gas que contenga oxígeno, a una temperatura en el intervalo de unos 700° a unos 760°C, durante un período de tiempo que oscila de 1 a 8 horas, o más, aproximadamente. El catalizador se reduce, a continuación, durante un período que oscila de media hora a una hora, aproximadamente, a una temperatura en el intervalo de 260° a 540°C, aproximadamente, en presencia de hidrógeno. Se incluye, asimismo, dentro del alcance de este invento el que la reducción del catalizador antes del empleo del mismo pueda realizarse reduciendo el catalizador in situ por medio de una purga de hidrógeno, a una temperatura de, aproximadamente, 315°C, después de haber sido colocado el catalizador en una zona de reacción de

20

25

30

264796



hidrocracking y antes de que el material que haya de --
ser sometido al hidrocracking se introduzca en esta zona
de reacción.

5 Según se indicó anteriormente, los catalizadores --
que se forman de acuerdo con el procedimiento del presen-
te invento son particularmente apropiados para ser utili-
zados en el hidrocracking de gasolinas o fracciones de --
las mismas. Las condiciones exactas de tratamiento depen-
den, en parte, de las características del material de --
10 carga y, en parte, de la actividad del catalizador que --
se utilice. En general, el proceso se lleva a cabo a tem-
peraturas que oscilan desde 260° a 540°C, aproximadamen-
te, una presión de 3,4 a 100 atmósferas, aproximadamente,
o más, y velocidades espaciales del líquido por hora, --
15 (definida como el volumen de aceite líquido cargado por
hora, por volumen de catalizador, en la zona de reacción)
de 0,5 a 20, aproximadamente, o más. La reacción de hi-
drocracking se lleva a cabo, preferentemente, en presen-
cia de hidrógeno, que puede introducirse de una fuente --
20 exterior o reciclarse dentro del proceso. En el modo pre-
ferido de operar, se produce hidrógeno suficiente y se --
recicla, de forma que no es necesaria una fuente exte-
rior de hidrógeno.

25 El proceso de hidrocracking utilizando el cataliza-
dor del presente invento se lleva a cabo, bien por cargas
o, de preferencia, en una operación de tipo continuo. En
una operación de tipo continuo preferida, los hidrocarbu-
ros a tratar se hacen pasar continuamente a través de un
lecho fijo del catalizador en flujo ascendente o descen-
30 dente. En el tipo de operación continua de lecho móvil, --



264796

el catalizador e hidrocarburos se hacen pasar, simultáneamente o en contracorriente, a través de una zona de reacción. En una operación continua de tipo suspensoides, el catalizador e hidrocarburos se hacen pasar en forma de suspensión a través de la zona de reacción.

Los ejemplos que siguen se indican para aclarar más el catalizador y el procedimiento del presente invento.

EJEMPLO 1

En este ejemplo, 790 g de vidrio soluble (28% de SiO_2) se diluyeron con 1580 cc de agua y se añadieron, con agitación, a 315 cc de ácido clorhídrico más 630 cc de agua. El sol sílice-ácido se añadió a 4075 cc de solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, que se había preparado con cristales de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ exentos de hierro, teniendo dicha solución un peso específico de 1,28. El sol alúmina-sílice se añadió, a continuación, con agitación enérgica, a 1850 cc de hidróxido amónico (28% de NH_3), siendo el pH final 8,2. Después de esto, se añadieron 65 cc de hidróxido amónico para aumentar el pH a 8,5. Se filtró el gel, se cortó en trozos pequeños y se lavó en un tubo pyrex durante 24 horas con 7,6 litros de agua más 150 cc de hidróxido amónico 1,5 N por hora a 80°C. El gel se secó durante un período de, aproximadamente, 16 horas a 150°C, y se granuló dando gránulos de 3,2 mm. Después de esto, los gránulos se calcinaron durante otras 3 horas a una temperatura de 650°C. El agregado resultante contenía, aproximadamente, 63% en peso de alúmina y 37% en peso de sílice.

264796



El componente metálico del catalizador se añadió, a continuación, disolviendo 2,0 g de cloruro de paladio purificado en 250 cc de agua más 12 cc de ácido clorhídrico. La solución se diluyó, a continuación, hasta 300 cc con agua y se vertió sobre 300 g de la base de sílice-alúmina, preparada de acuerdo con el párrafo precedente en un secador rotatorio de vapor. Los gránulos se secaron durante 2 horas en un secador de vapor y durante una hora en una estufa de desecación a 150°C. Los gránulos secos se separaron en 4 partes y se oxidaron durante una hora en un horno de mufla a diversas temperaturas. La primera parte, que puede designarse como catalizador A, se oxidó a una temperatura de 538°C; el catalizador B, a 649°C; el catalizador C, a 704°C y el catalizador D a 760°C. Después de esto, todos los catalizadores se redujeron en un tubo de vidrio con un flujo descendente de 28,3 litros normales de hidrógeno por hora a 427°C durante media hora. El lecho de catalizador se purgó con hidrógeno a temperatura ambiente. La superioridad de los catalizadores C y D del presente invento sobre los catalizadores A y B se indican en el ejemplo II.

EJEMPLO II

Los catalizadores que se prepararon según se indicó en el ejemplo I anterior se utilizaron para someter al hidrocracking una carga de White Oil que tenía un intervalo de ebullición de 371° a 482°C. Se utilizaron 100 cc de cada uno de los catalizadores A, B, C y D en cuatro operaciones, en condiciones similares, es decir, una temperatura del catalizador de 274°C, una presión de 102

264796



atmósferas, una velocidad espacial del líquido por hora de 1 y reciclando hidrógeno, introducido a una velocidad de 535 m^3 por m^3 de material de carga. El reactor se sumergió en un baño de sales fundidas que se mantuvo, aproximadamente, a la misma temperatura que el reactor. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla I.

TABLA I

Catalizador	A	B	C	D
Temp. oxidación, °C	538	649	704	760
Conversión (volumen % destilado a 204°C)	---	17	20	40

En la tabla siguiente, los catalizadores se utilizaron en condiciones por lo demás idénticas, pero a una serie de temperaturas diferentes. Las conversiones comparativas (volumen % destilado a 204°C) a tres diferentes temperaturas fueron las siguientes:

TABLA II

Catalizador	Conversión (Vol. % destilado) a 204°C			
	A	B	C	D
Temp. operación, °C				
288	20	29	39	46
302	43	45	55	59
316	62	73	80	80

Se utilizaron también los mismos catalizadores en operaciones, en las que se determinó la conversión (volumen % destilado) a 343°C. Los resultados de estas operaciones a cuatro diferentes temperaturas de operación se



26 4 7 96

indican en la tabla III.

TABLA III

		Conversión (Vol. % destilado a 343°C)			
5	Catalizador	A	B	C	D
	Temp. operación, °C				
	274	--	44	57	69
	288	52	59	68	76
	302	72	74	82	84
10	316	92	93	95	98

Es evidente, por tanto, que el catalizador D, que se calcinó a 760°C, presentaba un aumento considerable de la conversión o hidrocracking del material de carga, dando los productos deseados, en condiciones más suaves de operación (temperaturas inferiores de 274 y 288°C) que los catalizadores que fueron calcinados u oxidados a temperaturas inferiores.

Se ha descubierto, asimismo, que el empleo de catalizadores que fueron oxidados a temperaturas de 816, 871 y 927°C produjo relaciones de conversión relativamente buenas. Sin embargo, el empleo de estas temperaturas de calcinación dió lugar a la contracción del catalizador, con el consiguiente aumento en la densidad total aparente, necesitándose, con ello, emplear un peso mayor de catalizador. Por ejemplo, cuatro porciones de 100 cc de catalizador producidas en por lo demás las mismas condiciones, pero calcinadas a diferentes temperaturas, tenían pesos relativos diferentes, según se indica en la siguiente tabla:



TABLA IV

26 4 7 96

Temp. oxidación, °C	760	816	871	927
Peso de una porción de 100 cc	70	73	80	86

5

EJEMPLO III

10

Se preparó una base de catalizador de una forma --
análoga a la indicada en el ejemplo I anterior. Después
de obtener la base en forma de gránulos, 1,0 cc de solu-
ción de platino, que contenía 0,311 g de platino por cc,
se diluyó hasta 90 cc con agua más 2 cc de ácido clorhí-
drico. La solución se vertió sobre 78 g de los gránulos
base en un secador de vapor rotatorio y se secó durante
2 horas. Después de esto, el catalizador se dividió en --
tres porciones, el catalizador E se oxidó en un horno de
mufla durante una hora a 649°C, el catalizador F se oxi-
dó a 704°C y el catalizador G a 760°C. Después de esto,--
los catalizadores se redujeron durante media hora en pre-
sencia de hidrógeno a una temperatura de 427°C. Las acti-
vidades de hidrocracking de estos catalizadores se dife-
renciaron del mismo modo que se indicó para los cataliza-
dores análogos B, C y D del ejemplo II.

15

20

EJEMPLO IV

25

En este ejemplo, se preparó una base de cataliza--
dor formada por sílice-alúmina, de acuerdo con el método
indicado en el ejemplo I anterior. Se prepararon, enton-
ces, catalizadores de hidrocracking separados, oxidando
nitrate de níquel sobre la sílice-alúmina a diversas tem-
peraturas. Se prepararon 5 catalizadores separados. Los
catalizadores I, II y III se prepararon añadiendo nitrate

30



26 4 7 96

de níquel a la sílice-alúmina, de modo que en el catali-
 zador acabado hubiera 1% de níquel y oxidando a tempera-
 turas de 593º, 649º y 704ºC, respectivamente; los catali-
 zadores IV y V se prepararon agregando nitrato de níquel
 5 a la sílice-alúmina, de manera que el catalizador acaba-
 do contuviera 6% de níquel sobre la sílice-alúmina y oxi-
 dando a 704 y 760ºC, respectivamente. La oxidación estu-
 vo seguida en cada caso por un tratamiento reductor con
 hidrógeno, según se indicó en el ejemplo I. La actividad
 10 de hidrocracking de estos catalizadores se ensayó tratan-
 do un White Oil de una manera análoga a la indicada en -
 el ejemplo II anterior. Esto es, una muestra de 100 cc -
 de cada uno de los catalizadores I, II, III, IV y V se -
 ensayó en operaciones, a una temperatura de 274ºC, una -
 15 presión de, aproximadamente, 102 atmósferas, una veloci-
 dad espacial del líquido por hora de 1 y con hidrógeno -
 reciclado, introducido a una velocidad de 535 m³ por m³
 de material de carga. Se utilizó un catalizador que com-
 prende 0,4% de paladio sobre sílice-alúmina, como standard
 20 para la actividad de hidrocracking. La actividad relativa
 de hidrocracking del paladio sobre sílice-alúmina se fi-
 jó en 100.

El efecto de las temperaturas de oxidación de los
 diversos catalizadores sobre la actividad para el hidro-
 25 cracking se indica en la tabla siguiente:



TABLA V

264796

23

<u>Catalizador</u>	<u>Temperatura oxidación °C</u>	<u>Actividad relativa</u>
I	593	100
II	649	109
5 III	704	133
IV	704	214
V	760	254

10

Es claramente evidente, a partir de la tabla anterior, que los catalizadores que se oxidaron a temperaturas en el intervalo de 704° a 760°C poseen una actividad de hidrocraqueo muy superior a la de los catalizadores que se oxidaron a temperaturas inferiores de calcinación.

15

EJEMPLO V

20

Se preparó una base de catalizador análoga a la indicada en el ejemplo I anterior y se añadió molibdato amónico, en una cantidad tal, que el catalizador acabado contuviera 3% de molibdeno sobre la base de sílice-alúmina. Un catalizador se oxidó a 427°C y el otro se oxidó a 704°C en un horno de mufla durante un período de una hora.

25

La actividad de hidrocraqueo de estos catalizadores se determinó tratando un White Oil, que tenía un intervalo de ebullición de 371 a 482°C sobre 100 cc de cada uno de los catalizadores, a una temperatura de 316°C, una presión de 102 atmósferas, una velocidad espacial del líquido por hora de 1, 2 y 4 y un reciclado de 535 m³ de hidrógeno gaseoso por m³ de carga. Los catalizadores se compararon refiriéndose a la velocidad espacial del líquido por hora, que produce un 60% de conversión que hierve a

30



264796

343°C. Estos catalizadores se compararon con referencia a un catalizador formado por 0,4% de paladio sobre sílice-alúmina, que tenía una actividad relativa de 100. El catalizador de hidrocracking de molibdeno, que se oxidó a 427°C, presentaba una actividad relativa de 14 en comparación con un valor de 68 para el catalizador de molibdeno que había sido oxidado a una temperatura de 704°C.

Por lo tanto, se ha demostrado que los catalizadores que se calcinan a temperaturas que oscilan de unos 700° a unos 760°C poseen una actividad de hidrocracking superior a los que se calcinan por debajo de este intervalo de temperatura.

Se preparan catalizadores de hidrocracking, de una eficacia análoga que contengan una mezcla de un metal del grupo VI B y un metal del grupo VIII, impregnando una base de sílice-alúmina, que haya sido preparada de acuerdo con el método indicado en el ejemplo I anterior, con una mezcla de nitrato de níquel y molibdato amónico, en un medio ácido o básico, oxidando los gránulos así preparados, calentándolos en un horno de mufla a una temperatura de, aproximadamente, 704°C, manteniéndolos a esta temperatura al aire durante un período de, aproximadamente, una hora, y tratando los gránulos oxidados con hidrógeno en la misma forma descrita en el ejemplo I.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 12 de Febrero de 1960, bajo el número 8.224, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N. O. T. A

26 4 7 9 6

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 siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar un catalizador de conversión, caracterizado porque un soporte sólido refractario se impregna con, al menos, uno de los compuestos de los metales de los grupos VI B y VIII de la Tabla Periódica de los elementos, el soporte impregnado se somete a un tratamiento de oxidación, a una temperatura esencialmente en el intervalo de 700° a 760°C, y el agregado, así oxidado, se somete al tratamiento con hidrógeno a temperatura elevada.

2.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque un soporte refractario, que tiene actividad de cracking, se impregna con el compuesto del metal elegido en una cantidad que produzca en el catalizador final un contenido de 0,01 a 20% en peso del metal del citado compuesto elegido, el soporte impregnado se somete al tratamiento de oxidación a la temperatura esencialmente en el intervalo de 700 a 760°C, durante un período de 1 a 8 horas, y el agregado oxidado se trata con hidrógeno a una temperatura esencialmente en el intervalo de 260 a 540°C, durante un período de media a una hora.

3.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque un soporte formado esencialmente por sílice y, al menos, uno de los óxidos



264796

de aluminio, circonio, magnesio y torio se impregna con el compuesto del metal elegido, en una cantidad que produzca en el catalizador final un contenido de 0,01 a 10% en peso de dicho compuesto elegido.

5 4.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque un soporte sintético formado, aproximadamente, de un 63% en peso de alúmina y 37% en peso de sílice, se impregna con una solución acuosa, que contenga nitrato de níquel en una cantidad que produzca en el catalizador final un contenido en níquel de 1 a 6% en peso.

10 5.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque un soporte sintético formado esencialmente por sílice y alúmina se impregna con una solución acuosa que contenga nitrato de níquel y molibdato amónico.

15 6.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque un soporte sintético formado esencialmente por sílice y alúmina se impregna con una solución acuosa que contenga un compuesto de platino o paladio.

20 7.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tratamiento reductor del agregado oxidado se efectúa en una zona de reacción de hidrocracking antes del contacto del agregado con la carga hidrocarbonada que haya de convertirse con el auxilio del catalizador.

25 8.- Un procedimiento de hidrocracking de un aceite hidrocarbonado, siempre que se realice en presencia de un catalizador obtenido mediante el procedimiento de una

30

26 4 7 96



de las reivindicaciones 1 a 7.

9.- Un procedimiento para preparar un catalizador de conversión.

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

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

Madrid,

Carta