



285 871

Caso S. 1180

285 871

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento para la fabricación de un catalizador mejorado aplicable a reactores" - - - - -

a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON E.C.2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es bien conocido que los catalizadores de níquel elemental pueden ser producidos por la conversión de compuestos de níquel, sólo o sostenido en un soporte, y que un catalizador recién formado así producido es inestable cuando está expuesto al aire, reaccionando con considerable evolución de calor.

Por el procedimiento de la presente invención se obtienen unos catalizadores que son estables en el aire al mismo tiempo que retienen la actividad catalítica para ciertas aplicaciones.

Según este procedimiento el catalizador producido comprende el tratamiento de níquel elemental finamente dividido o dispersado con un gas conteniendo oxígeno, mientras se mantiene la temperatura de la base que aguanta el tratamiento a un ni-



285871

vel tal que la temperatura en cualquier zona de la misma se
 halla por debajo los 250 grados centígrados, de manera que
 la superficie del níquel es oxidada, siendo después trata-
 do el catalizador intermediario así obtenido con (a) azufre
 elemental o (b) un compuesto orgánico de azufre o (c) áci-
 do sulfhídrico o (d) sulfuro de carbono o (e) una mezcla de
 dos o más componentes, seleccionados de (a), (b), (c) y (d),
 efectuándose dicho tratamiento bajo condiciones tales que
 una pequeña proporción del níquel presente en el catalizador
 es llevada en asociación con azufre.

Preferiblemente, antes de emplearse, el catalizador es
 tratado con hidrógeno.

En general, cuando un catalizador de níquel elemental
 soportado es tratado con un compuesto que contiene azufre
 a elevada temperatura, el efecto del tratamiento es progre-
 sivo mientras que los compuestos que contienen azufre conti-
 nuan pasando a través del catalizador y finalmente se obtie-
 ne un catalizador de baja actividad.

Se ha comprobado que ciertos compuestos conteniendo azu-
 fre más adelante descritos, son solamente efectivos para un
 limitado grado de desactivación; así después que un cierto
 grado de desactivación es obtenido, el empleo de adicionales
 cantidades de estos compuestos conteniendo azufre no debe
 cambiar sustancialmente el grado de desactivación. En algunos
 casos el grado de desactivación puede ser sustancialmente
 independiente de las condiciones empleadas y así tal grado
 será determinado por la selección del compuesto que contiene
 azufre.

Las condiciones de tratamiento con el compuesto de azue



fre pueden ser variadas comprenden la temperatura, presión y proporción de fluido. Generalmente el compuesto de azufre será empleado en la fase de vapor o como una solución en un disolvente.

5. Por el empleo de un compuesto conteniendo azufre que es solamente capaz de efectuar un limitado grado de desactivación es posible obtener un catalizador que ha sido uniformemente tratado en la superficie. Mientras que si se usara, para el tratamiento, una cantidad calculada de un compuesto conteniendo azufre que no posea estas propiedades el catalizador resultante sería desactivado a un indeseable elevado grado cuando su superficie es fácilmente accesible a tal compuesto si bien es posible lograr un grado medio de desactivación igual a un requerido valor, el catalizador será en parte sombreactivo y en parte bajoactivo.

15. Para el propósito de la presente descripción se clasificarán los compuestos conteniendo azufre de la manera siguiente:

Clase A Tiofenos, tiacicicloalcanos y dialquilmonosulfuros.

20. Clase B Compuestos orgánicos conteniendo azufre no incluidos en la clase A (por ejemplo mercaptanos y dialquildisulfuros) azufre elemental, sulfuro de hidrógeno y disulfuro de carbono.

25. Los compuestos de la clase A efectúan solamente un limitado grado de desactivación, como se describirá luego, y son preferidos para emplearse como modificadores de los catalizadores usados de acuerdo con la presente invención.

Pueden producirse catalizadores de acuerdo con la presente invención para emplearse usando níquel elemental sin soporte.



- 4 -

285871

De preferencia el níquel es empleado como un depósito en un soporte catalizador. El níquel puede formarse de cualquier manera conveniente, por ejemplo (a) por descomposición de nitrato de níquel por calentamiento seguido de reducción; 5 (b) por descomposición de formiato de níquel por calentamiento.

La preparación de un catalizador de níquel elemental soportado puede efectuarse de cualquier manera conveniente, siendo los tres métodos que seguidamente se dan meramente ilustrativos. 10

(a) El catalizador puede ser preparado en la base por una impregnación técnica disolviendo en agua una sal de níquel por ejemplo nitrato de níquel, e impregnando el material soporte con él. El material soporte puede convenientemente estar 15 en forma de gránulos o píldoras de cualquier tamaño deseado, formados de material soporte molido. Después de la impregnación, el catalizador es secado y está entonces en una forma en la cual puede ser almacenado durante largo tiempo sin estropearse. Según haya de usarse el catalizador éste puede ser 20 activado por calentamiento para descomponer la sal; en el caso del nitrato éste requiere una temperatura de aproximadamente 500-550 grados centígrados, y el níquel debe ser convertido en el óxido, efectuándose la activación final para reducirlo a níquel metálico en una corriente de hidrógeno o gas conteniendo 25 hidrógeno a una temperatura de 150 a 600 grados centígrados y a una presión de 0 - 14 kilogramos por centímetro cuadrado. El tiempo de tratamiento depende de la temperatura. Las típicas condiciones empleando un soporte catalizador de sepiólita son 16 horas a 500 grados centígrados y presión atmosférica;



- 5 -

285871

no perjudica los resultados en la sepiolita no obstante si es calentada a una temperatura sobre los 600 grados centígrados.

5 (b) El catalizador puede ser preparado mezclando formiato de níquel seco con soporte catalizador en polvo, y la mezcla seguidamente pelletada. Las ventajas de este método de preparación es que una sal tal como formiato de níquel reduce directamente a níquel (sin pasar a través del estado de óxido) en una atmósfera no oxidante, por ejemplo en un gas inerte o corriente de hidrógeno a una temperatura de 150 a 300 grados centígrados. Generalmente el tratamiento apropiado es a 250
10 grados centígrados y de 4 horas de duración. Este método tiene la ventaja de que no es necesario calentar grandes cantidades de catalizador a temperaturas de 500 grados centígrados y más elevadas.

15 (c) El catalizador puede ser preparado por una técnica que emplea el compuesto soluble en agua formado por formiato de níquel disuelto en amoníaco. Este compuesto se rompe al calentarlo para dar formiato de níquel otra vez. Empleando este compuesto soluble, los catalizadores pueden ser preparados por
20 impregnación técnica de compuestos normalmente insolubles en agua tal como formiato de níquel el cual es disuelto en solución de amoníaco, y la solución empleada para la impregnación de gránulos o píldoras del material soporte. El catalizador es entonces secado y su activación es efectuada por el método
25 descrito en (b).

Si al catalizador de níquel se le permite llegar libremente en contacto con aire después de la reducción puede ocurrir la oxidación espontánea al óxido de níquel.

Preferiblemente el catalizador activado contiene de 2 a 20



- 6 -

285871

por cien en peso de níquel elemental, basado en el peso total del catalizador.

5 Catalizadores convenientes para tratamiento con un gas conteniendo oxígeno libre y con un material conteniendo azufre como luego se describirá incluye níquel soportado en alúmina, kieselguhr, creta y gel de sílice.

Un catalizador preferido es el de níquel en sepiolita.

10 La sepiolita es un mineral arcilloso aprovechable comercialmente el cual se encuentra natural y que puede también ser preparado sintéticamente. Tiene la fórmula ideal $H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10}6H_2O$ y es también conocida como Meerschaum. Ulterior información de la sepiolita y sus propiedades puede hallarse en "Chemistry and Industry" de 16 de Noviembre de 1957 en las páginas 1492 a 1495.

15 La sepiolita posee una ventaja sobre algunas otras bases, por ejemplo alúmina, en que no hay reacción de la sal de níquel con la sepiolita durante el calentamiento del catalizador para convertir la sal de níquel a óxido, y la reducción final puede efectuarse a una más baja temperatura que la necesaria para los
20 catalizadores níquel-alúmina.

El catalizador en la forma de níquel elemental, preferiblemente llevado en un soporte catalizador, es tratado con un gas conteniendo oxígeno libre a una temperatura inferior a 250 grados centígrados. Generalmente pero no necesariamente la temperatura será a lo menos la temperatura ambiente. Preferiblemente
25 la temperatura será del orden de 20-100 grados centígrados.

Después de eso el catalizador es tratado con un compuesto conteniendo azufre.

Una clase preferida de compuesto conteniendo azufre para



5 emplear en la producción del catalizador consiste de los
tiofenos. Como se estableció anteriormente, se ha compro-
bado que estos compuestos son capaces de desactivar el par-
cialmente oxidado catalizador en una extensión satisfacto-
ria, sin excesiva desactivación, lo mismo cuando se emplean
10 en exceso de la cantidad requerida para suministrar la de-
seada cantidad de azufre. Los compuestos preferidos conte-
nedores de azufre tienen de 4 a 10 átomos de carbono por
molécula. Se emplea convenientemente, para modificar el
catalizador, una gasolina conteniendo azufre predominante-
mente o enteramente presente como tiofenos. Una gasolina
preferida es una gasolina de vapor de cracker producida por
15 cracking, en la presencia de vapor, fracciones destiladas
del petróleo, por ejemplo naftas, fracciones que preferi-
blemente ebullean dentro del orden de 50 a 250 grados centí-
grados. Las temperaturas preferidas del cracking para la
producción de gasolinas para emplear en el procedimiento de
la invención exceden los 593 grados centígrados: convenien-
tes temperaturas son las que se hallan en el orden de 593-
20 760 grados centígrados y las presiones convenientes de
cracking son las comprendidas entre 0 y 42 kilogramos por
centímetro cuadrado. Preferiblemente las gasolinas tienen
un contenido de azufre total de 0.005 a 0.2 por cien en
peso. Cuando el compuesto que contiene azufre es un thiocie-
25 cloalcano éste preferiblemente tiene a lo menos 4 carbonos
por anillo.

Generalmente el tratamiento del catalizador con el
compuesto conteniendo azufre debe ser efectuado a una tem-
peratura de desde 0 a 200 grados centígrados y a cualquier



285871

conveniente presión, siendo subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. Preferiblemente el tratamiento del catalizador con el compuesto conteniendo azufre es efectuado en la presencia de hidrógeno.

5 Generalmente la cantidad del material conteniendo azufre que reacciona con el catalizador debe ser tal que lo contenga de 1 a 40 mol por cien, basado en el contenido de níquel elemental del catalizador no reaccionado.

10 Una ventaja de los catalizadores producidos según el procedimiento de la invención es que son convenientes para producirse en las grandes cantidades que se requieren en cualquier instalación; a causa de la estabilidad al aire son convenientes para ser transportados. Así la necesidad de un equipo especial, en los locales en que se requieren, para la activación de los catalizadores para convertir los compuestos de níquel a níquel elemental, puede evitarse.

15 El reactor se carga con dicho catalizador obtenido tratando un compuesto de níquel, capaz de convertirse a níquel elemental, bajo condiciones tales que finamente dividido o dispersado es luego tratado con un gas conteniendo oxígeno libre, mientras se mantiene la temperatura de la base que aguanta el tratamiento a un nivel tal que la temperatura en cualquier zona de ella se halla inferior a 250 grados centígrados, con lo cual la superficie del níquel es oxidada y una vez cargado con este catalizador intermedio así obtenido éste es tratado con (a) azufre elemental o (b) un compuesto orgánico de azufre o (c) ácido sulfhídrico o (d) sulfuro de carbono o (e) una mezcla de dos o más componentes, seleccionados de (a), (b), (c) y (d), efectuándose di-



cho tratamiento bajo condiciones tales que una pequeña proporción del níquel presente en el catalizador es llevada en asociación con azufre.

5 Preferiblemente el níquel es conducido en un soporte como luego será descrito.

10 Cuando el catalizador ha de ser empleado para el tratamiento de una provisión que contiene los compuestos de azufre necesarios para parcialmente desactivar el parcialmente oxidado catalizador de níquel, el paso de la desactivación puede, si se desea, efectuarse durante el período de iniciarse la operación.

15 Los catalizadores según la presente invención no son, en general, tan activos como los catalizadores de níquel elemental que no han sido tratados con compuestos conteniendo azufre. SI bien esto los privará de usarse en procesos en que una elevada actividad catalítica se requiera, hay ciertos procesos para los cuales deben ser considerados superiores a los catalizadores de níquel no tratados; así los catalizadores son muy convenientes para emplearlos en ciertos procesos de 20 hidrogenación selectiva y también para procesos de isomerización.

25 Siendo así el catalizador puede ser empleado para la hidrogenación selectiva de gasolina de vapor de cracker para la destrucción de constituyentes que forman goma y por ejemplo dienos, sin sustancial conversión de monoolefinas o parafinas. Un material conteniendo un compuesto orgánico de azufre conveniente para emplear en el pretratamiento del catalizador es una gasolina de vapor de cracker teniendo un contenido de azufre en el orden de 0.005 a 0.48 por cien en peso, habiéndose



obtenido la gasolina a una temperatura de cracking próxima a los 593 grados centígrados.

El compuesto de níquel empleado en la formación del catalizador puede consistir en un catalizador de níquel que ha sido consumido en una reacción de hidrogenación, por ejemplo el tratamiento de una gasolina de vapor de cracker como antes se ha descrito. El catalizador usado debe preferiblemente ser tratado para la conversión de su contenido de níquel a un compuesto de níquel como antes se ha descrito antes de la re-conversión a níquel elemental y tratamiento con un compuesto conteniendo azufre de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito.

La invención es a continuación ilustrada pero sin carácter limitativo alguno en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Las pasadas fueron efectuadas a presión atmosférica como sigue:

(a) Activación: El catalizador de formiato de níquel en sepiolita (10 por cien en peso de níquel) fué activado por tratamiento en hidrógeno a 1000 volumen/volumen/hora durante 1 hora a 250 grados centígrados, luego enfriado en hidrógeno a la temperatura de tratamiento.

(b) Oxidación: El níquel activado fué entonces tratado con mezclas sintéticas conteniendo oxígeno o con aire según la Tabla 1. La temperatura fué medida por pirómetro eléctrico en la base catalítica; la temperatura mostrada es la temperatura máxima registrada.

(c) Sulfuración: Los catalizadores tratados fueron sulfurados.



285871

dos con $\frac{1}{2}$ por cien de tiofeno o 1 por cien de tiaciclo-pentano en solución n-heptano a 2 volumen/volumen/hora como se muestra.

(d) Pruebas de actividad: Estas fueron efectuadas inmediatamente después de la etapa de tratamiento y de nuevo después de la etapa de sulfuración por paso de una provisión de n-heptano conteniendo 10 por cien de isopreno a 2 volumen/volumen/hora, en hidrógeno a 100 grados centígrados como gas portador. La extensión de hidrogenación del dieno fué medida por gas cromatográfico.

T A B L A 1

| Pasa- da Numero | Tratamiento | Atomos de oxí- geno pasados por áto- mos de níquel | Actividad isopreno | | |
|-----------------------|--|--|---------------------------------|----------|--------------|
| | | | Prueba a 100 grados centígrados | Parafina | Monocolefina |
| 32 | 0.1 por cien $\frac{1}{2}$ He mezclado 18-250 grados centígrados 1 $\frac{1}{2}$ ho- ras | 1.06 | 100 | Nada | Nada |
| | Sulfuración con $\frac{1}{2}$ por cien tiofeno en ng , 100 grados cen- tígrados $\frac{1}{2}$ horas | | 4.1 | 95.9 | Nada |
| 33 | 0.1 por cien $\frac{1}{2}$ He mezclado 18-250 grados centígrados, 5 horas | 1.00 | 100 | Nada | Nada |
| | Sulfuración con $\frac{1}{2}$ por cien tiofeno en ng , 100 grados cen- tígrados $\frac{1}{2}$ horas | | 1.6 | 98.4 | Nada |
| 38 | 1.8 por cien $\frac{1}{2}$ He mezclado 22 grados centígrados, 20 mi- nutos | 0.93 | - | - | - |
| | Sulfuración con 1 por cien thiaciclo-pentano 100 grados centígrados 1 hora | | 2.8 | 86.2 | 11.0 |



285871

| | | | | | | |
|------|--|--------|-----------|--------|--------|---|
| : 56 | :(a) Tratamiento con aire a | : | : | : | : | : |
| : | :105 grados centígrados 10 minu: | : | : | : | : | : |
| : | :tos | : 1.38 | : 100 | : Nada | : Nada | : |
| : | : Tratamiento con aire a- | : | : | : | : | : |
| : | :152 grados centígrados 10 minu: | : | : | : | : | : |
| : | :tos | : 0.94 | : 20.4 | : 79.6 | : Nada | : |
| : | : Tratamiento con aire a | : | : | : | : | : |
| : | :206 grados centígrados 15 mi- | : | : | : | : | : |
| : | :nutos | : 1.68 | : Trazas: | : 5.5 | : 94.5 | : |
| : | : Tratamiento con H ₂ a 105 | : | : | : | : | : |
| : | :grados centígrados 50 minutos | : | : 1.9 | : 97.6 | : 0.5 | : |
| : | : Tratamiento con H ₂ a 105 | : | : | : | : | : |
| : | :grados centígrados 4 1/2 horas | : | : 33.0 | : 67.0 | : Nada | : |
| : | : Tratamiento con H ₂ a 105 | : | : | : | : | : |
| : | :grados centígrados 7 1/2 horas | : | : 35.0 | : 65.0 | : Nada | : |
| : | : Tratamiento con H ₂ a 105 | : | : | : | : | : |
| : | :grados centígrados 96 horas | : | : 100.0 | : Nada | : Nada | : |
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | :(b) Retraido con aire a 306 | : | : | : | : | : |
| : | :grados centígrados 15 minutos | : 1.82 | : 4.1 | : 1.8 | : 94.1 | : |
| : | : Tratamiento con H ₂ a 105 | : | : | : | : | : |
| : | :grados centígrados 4 horas | : | : Nada | : 2.2 | : 97.8 | : |
| : | : Sulfuración con 3% tiofe- | : | : | : | : | : |
| : | :no en nC ₇ , 107-206 grados cen- | : | : | : | : | : |
| : | :tígrados, 3 horas | : 8.8 | : 90.3 | : 0.9 | : | : |
| : | : | : | : | : | : | : |

Las primeras tres pasadas muestran el tratamiento con mezclas conteniendo oxígeno a temperaturas hasta los 250 grados centígrados y subsiguiente sulfuración a 100 grados centígrados con tiofeno o tiaciclo-pentano resultantes en un catalizador que tiene actividad normal y selectividad.

La primera parte de la pasada 56 ilustra que, no obstante una pérdida inicial de actividad acaecida después del acabado el tratamiento con aire, particularmente a elevadas temperaturas, la actividad puede ser recuperada por tratamiento con hidrógeno a 100 grados centígrados. La segunda parte de la pasada 56 muestra que un catalizador completamente tratado con aire a 300 grados centígrados puede ser activado y selectivo para la sulfuración técnica a 200 grados centígrados.



EJEMPLO 2 285871

5 Dos nuevas pasadas fueron efectuadas para demostrar la
 posibilidad de sulfuración de un catalizador tratado con
 oxígeno. En estas pasadas, una mezcla de 8.5 por cien en vo=
 lumen de oxígeno en nitrógeno fué pasada a través el catali=
 zador de níquel activado a 60 grados centígrados o 210 grados
 centígrados a presión atmosférica. Las pasadas de hidrogena=
 ción fueron entonces efectuadas empleando una provisión de 10
 10 por cien de isopreno en n-heptano y conteniendo 0.48 gramos
 de tiofeno por 100 mol de alimento, a 100 grados centígrados,
 14 kilogramos por centímetro cuadrado, 2 volumen/volumen/hora
 con gas portador de hidrógeno (250 volumen/volumen/hora).
 La extensión de hidrogenación del isopreno está mostrada en
 la Tabla 2.

T A B L A 2

| Tratamiento de oxidación | Prueba actividad Isopreno | | |
|---|---------------------------|--------------|-------|
| | Parafina | Monocolefina | Dieno |
| 60 grados centígrados, 230 vo= lumen/volumen/hora, 1 hora | 3.0 | 97.0 | Nada |
| 210 grados centígrados, 160 vo= lumen/volumen/hora, 1 hora | 0.8 | 99.2 | Nada |

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:



- 5 1.º Un procedimiento para la fabricación de un catali-
zador mejorado aplicable a reactores, caracterizado por el
hecho de que comprende el tratamiento de níquel elemental fie-
namente dividido o dispersado, mientras se mantiene la tempe-
ratura de la base que aguanta el tratamiento a un nivel tal
que en cualquier zona de dicha base se halla inferior a 250
grados centígrados, por el cual la superficie del níquel es
oxidada, siendo después tratado el catalizador intermedio obe-
tenido con (a) azufre elemental o (b) un compuesto orgánico
10 de azufre o (c) ácido sulfhídrico o (d) sulfuro de carbono
o (e) una mezcla de dos o más componentes seleccionados de
(a), (b), (c) y (d) efectuándose dicho tratamiento bajo ta-
les condiciones que una pequeña proporción del níquel pre-
sente en el catalizador es llevado en asociación con azufre.
- 15 2.º Un procedimiento, tal como el especificado en 1,
caracterizado por el hecho de que el compuesto de níquel es-
tá depositado en un material de soporte.
- 20 3.º Un procedimiento, tal como el especificado en 2, ca-
racterizado por el hecho de que el material de soporte es se-
piolita.
- 25 4.º Un procedimiento, tal como el especificado en una
cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracteriza-
do por el hecho de que el níquel con un compuesto de azufre
es llevado en presencia de hidrógeno.
- 5.º Un procedimiento, tal como el especificado en una
cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado
por el hecho de que el tratamiento del níquel con un compues-
to de azufre es llevado a una temperatura del orden de 0-200
grados centígrados .



5 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el tratamiento del níquel con un compuesto de azufre es llevado para formar un catalizador que contiene de 1 a 40 mol por cien de azufre, basado en el contenido de níquel elemental del catalizador sin reaccionar.

10 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones, precedentes, caracterizado por el hecho de que el compuesto de azufre es seleccionado de los tiofenos, tiacicloalcanos y dialquilmonosulfuros.

8.- Un procedimiento, tal como el especificado en 7, caracterizado por el hecho de que el compuesto de azufre es un tiofeno C_4H_4S .

15 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en 7, caracterizado por el hecho de que el compuesto de azufre es un tiacicloalcano que tiene a lo menos 4 átomos de carbono por anillo.

20 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el gas conteniendo oxígeno es aire.

11.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el níquel a 20-100 grados centígrados es tratado con el gas que contiene oxígeno.

25 12.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que puede efectuarse estando el catalizador aplicado en el reactor por estar dicho reactor convenientemente dispuesto para ello.

285871



13.- "Un procedimiento para la fabricación de un catalizador mejorado aplicable a reactores".

Consta la presente memoria de dieciseis hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 27 de Febrero de 1963.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

J. BONET DEL RIO
P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Bonet del Rio', written over a horizontal line.