

- 9 OCT. 1902



PATENTE DE INVENCION

C.F.R. CAS 264

304799

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de hidrorrefinado de parafinas y ceras"

Solicitante:

COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE,
entidad francesa, residente en 5
rue Michel Ange, PARIS, Seine,
Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado de refinado catalítico de parafinas y de ceras en presencia de hidrógeno.

5. Por parafinas y ceras, debe sobrentenderse los compuestos sólidos obtenidos a partir de frac-

304 799



-2-

ciones pesadas del petróleo, tales como los destilados con puntos de ebullición elevados o los residuos de la destilación del petróleo bruto.

- Para sus aplicaciones comerciales, las parafinas y las ceras deben presentar buenas características de color, (por ejemplo ser perfectamente blancas o suficientemente pálidas), de olor y de estabilidad a la oxidación, sobre todo a la luz. Las parafinas petroquímicas destinadas a la cloración
5. deben estar particularmente desprovistas de contaminantes poliaromáticos y de compuestos inestables en las condiciones de la cloración. En los productos destinados a la industria de la alimentación, se deben eliminar los derivados d- y poliaromáticos, en particular los antracenos muy reactivos e inestables.
- 10.
- 15.

- Ya se conoce refinar las parafinas y las ceras tratándolas en caliente con hidrógeno, en presencia de catalizadores y en condiciones apropiadas, para darles ciertas características a la vez que se evitan reacciones parásitas de craqueado y de isomerización. Ya es conocido, por ejemplo, someter las parafinas a la acción de catalizadores del tipo sulfuros de níquel y de tungsteno, en presencia de hidrógeno a una presión del orden de 50-100 bars, a una
20. temperatura comprendida entre 275° y 350°C. Otros catalizadores, por regla general catalizadores de hidrorrefinado se han utilizado con dicho objeto y particularmente los catalizadores a base de molibdato, más especialmente los de a base de molibdato de cobalto y/o de níquel. Pero en la literatura se indi-
- 25.
- 30.

3-1789

-3-

89



ca que los catalizadores cobalto-molibdeno presentan el inconveniente de tener una acción hidrogenante demasiado débil, de modo que no se eliminan, o casi no se eliminan, los compuestos aromáticos policíclicos indeseables. Estos catalizadores son particularmente desaconsejables para el hidrorrefinado de las parafinas extraídas de destilados lubricantes.

5.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento perfeccionado de hidrorrefinado catalítico de las ceras y parafinas, que consiste en activar los catalizadores por una presulfuración.

10.

La Sociedad solicitante ha comprobado en efecto que los catalizadores a base de un compuesto de molibdeno y de metales del grupo VIII, o sus mezclas, depositados o no sobre un soporte, se hacen extremadamente activos en el tratamiento de hidrorrefinado catalítico de las parafinas y de las ceras, y que conservan casi indefinidamente esta actividad si, antes de utilizarlos con dicho objeto se les somete a un tratamiento de sulfuración, ya sea por medio de un gas que contenga hidrógeno sulfurado o ya sea mediante una operación de reducción de compuestos sulfurados. Los metales preferibles del grupo VIII son el cobalto, el níquel y el hierro, solos o mezclados.

15.

20.

25.

Según el presente invento, se utiliza, para el hidrorrefinado catalítico de las parafinas y de las ceras, catalizadores a base de compuestos de molibdeno y de los metales del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, solos o en

30.

304 739

9 OCT



-4-

- mezcla, depositados o no sobre un soporte, a los que se hace sufrir previamente una activación que consiste en efectuar la desulfuración de un producto petrolífero rico en compuestos sulfurados, elegido, por ejemplo, en la gama de destilación de los gas oils o de los lampantes.

A título de ilustración, la operación de desulfuración se lleva a cabo del modo siguiente:

- El catalizador, cargado en el reactor y desaireado, se somete a una presión de hidrógeno comprendida entre 10 y 50 bars, de preferencia 30 bars, y se calienta a una temperatura de 250-375°C, de preferencia, 300-325°C. Se introduce entonces la carga de alimentación por ejemplo gas oil que contiene de 0,5 a 2,0% en peso de azufre combinado, a un caudal correspondiente a una velocidad espacial de 0,5 a 3 v/v/h (volumen de carga por volumen de catalizador y por hora) y se regula el soplado de hidrógeno a 90-360 m³/m³ (m³ de hidrógeno por m³ de carga). Se comprueba que el gas oil así tratado está prácticamente desulfurado y que la mayor parte del azufre ha quedado retenido al principio por la masa del catalizador. Se continúa la operación hasta la saturación del catalizador en azufre, lo cual puede durar, según las condiciones de tratamiento, de 12 a 48 horas por ejemplo.

- El catalizador puede emplearse entonces para el refinado catalítico hidrogenante parafinas y ceras, que se efectúa en las condiciones siguientes:

304 799

-90



-5-

- la presión de hidrógeno está comprendida entre 10 y 200 bars, de preferencia entre 60 y 150 bars;
- el caudal de hidrógeno está comprendido entre 18 y 900 m³/m³, pero de preferencia entre 90 y 360 m³/m³;
- la temperatura se pone en el intervalo 200-350°C, de preferencia entre 250 y 325°C por ejemplo a 275°C;
- la carga alimenticia se introduce a un caudal correspondiente a una velocidad espacial comprendida entre 0,1 y 3 v/v/h, de preferencia entre 0,3 y 2,0 v/v/h, por ejemplo, 0,5 v/v/h.
- Los ejemplos que se citan a continuación ilustran el procedimiento de hidrorrefinado según el invento y hacen resaltar las ventajas del mismo con relación a los procedimientos anteriormente conocidos.
- EJEMPLO 1 -
- Este ejemplo permite comparar el efecto producido sobre el color de una parafina 52/54 para usos petroquímicos por tratamientos de hidrorrefinado efectuados, por una parte, con un catalizador cobalto-molibdeno no activado y, por otra parte, con el mismo catalizador después de un tratamiento previo según el invento.
- El catalizador utilizado posee la composición ponderal siguiente: Co O : 2,5% - Mo O₃ : 14% - Al₂O₃ : q.s. a 100 - y está acondicionado en pastillas de 3 mm. de diámetro. Una parte de este

304799

= 9 OCT



-6-

5. catalizador se utiliza tal cual es; otra parte se somete al tratamiento previo según el invento utilizando durante 24 h para desulfurar el gas oil que contiene 1% de azufre combinado a una temperatura de 300°C, a una presión de 30 bars, con un caudal líquido de un volumen, por volumen de catalizador por hora y un caudal de hidrógeno de 90 m³/m³ de carga.

10. El hidrorrefinado de la parafina se efectúa en los dos casos en las mismas condiciones, a saber: temperatura : 250°C, presión : 50 bars, caudal líquido : 0,5 v/v/h y caudal de hidrógeno: 90 m³/m³ de carga. El cuadro I que se cita a continuación indica los colores de los productos obtenidos en uno y otro caso, después de 24, 48, 72 y 96 horas de marcha.

15. El color se aprecia en grados Verne por medio de un fotocolorímetro utilizando una cuba de 40 mm de espesor.

C U A D R O I

Duración de empleo del catalizador	Catalizador de molibdato de cobalto	
	sin tratamiento previo	Previamente tratado
Al cabo de 24 h	8	2
48 h	8,5	2
72 h	9	2
96 h	10	1,5
Proporción en azufre del catalizador después de empleo : % en peso	0,3	3,2

3047



-7-

Resulta del Cuadro I que el color del producto obtenido con el catalizador previamente tratado es reducido y permanece constante en el tiempo, mientras que el color del otro producto es más elevado y tiene tendencia a aumentar con la duración de empleo del catalizador.

5.

EJEMPLO 2 -

Se refina con hidrógeno, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, una parafina microcristalina residual.

10.

El Cuadro II que sigue indica el color, en grados Verne, en una cuba de 10 mm de los productos obtenidos con el catalizador tal cual es y con el catalizador previamente tratado.

15.

Se observa, como en el Ejemplo 1, que el producto obtenido con el catalizador previamente tratado es de color más claro que el otro producto y que la acción del catalizador que no se ha tratado previamente disminuye poco a poco con el tiempo de empleo del catalizador.

20.

304799

-8-



C U A D R O II

Duración de empleo del catalizador	Catalizador de molibdato de cobalto	
	Sin tratamiento previo	Previamente tratado
Al cabo de 24 h	120	-
48 h	127	92
72 h	132	87
96 h	136	87
Proporción en azufre del catalizador después del empleo :		
% en peso	0,2	2,25

EJEMPLO 3 -

Este ejemplo permite comparar las propiedades de una parafina bruta y de una parafina tratada de modo clásico con ácido y con tierra, a las propiedades de las parafinas obtenidas después de un tratamiento hidrorrefinante sobre un catalizador preparado según el presente invento, como en el Ejemplo 1, y utilizado en dos condiciones de temperatura diferentes.

Los resultados se dan en el Cuadro III que viene a continuación:

3.4799

90



-9-

GUADRO III

Características	Materia de partida	Características después de tratamiento ácido y tierra	Hidrotérminadas	
			Presión (bars) 100	100
			Temperatura(°C) 250	275
			Caudal (v/v/h) 0,5	0,5
			Hidrógeno(m ³ /m ³) 90	90
Punto de fusión	51,4	51,7	52	51,4
Color Lovibond(+) Célula de 5,08 cm				
amarillo	0,5	0,1	0,4	0,1
rojo	0,1			
Olor	fuerte	sin	muy reducido	sin
Proporción en aceite (% en peso) :	0,22	0,22	0,31	-
Aromáticos mono	0,124	0,109	0,108	0,067
2 núcleos ...	0,023	0,011	0,002	0,0007
2 núcleos ...	0,022	0,008	0,003	0,0014
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,169	0,128	0,113	0,0691

(+) Método normal "Institute of Petroleum" 17/52

EJEMPLO 4 -

Se hidrorrefina una parafina denominada escama H con un catalizador de níquel molibdeno que tenga en el origen la composición siguiente :

304700

-9-



-10-

5. Mo O₃ : 12 % peso, Ni O : 5%, Al₂ : q.s. a 100. El catalizador se utiliza en forma de pequeños cilindros, extrudado a 1,5 mm y ha sufrido previamente una activación según el invento. La activación se realiza como para el catalizador cobalto molibdeno, a saber efectuando con el catalizador una operación de desulfuración de un gas oil al 1% de azufre de una duración de 24 h, a una temperatura de 300°C, con un caudal de 1 v/v/h a una presión de 30 bars y un reciclado de hidrógeno de 90 m³/m³.

10. Se refina después la parafina denominada escama H en las condiciones siguientes : temperatura 25°C, presión 60 bars, caudal líquido 0,5 v/v/h, caudal de hidrógeno 90 m³/m³ de carga.

15. Las propiedades del producto bruto, del producto tratado por los tratamientos clásicos de refinado con ácido y con tierra, y del producto refinado según el invento resaltan del Cuadro IV que sigue:

304 799 - 9



-11-

CUADRO IV

	Parafina bruta "Escama H"	Parafina tratada por los medios clásicos	Parafina hidroterminada sobre catalizador níquel molibdeno tratado previamente
Punto de fusión (°C)	59,4	59,2	59,3
Color Lovibond (+)			
Célula de 5,08 cm			
amarillo	29	0,8	0,3
rojo	7,8	0,1	
Olor	sensible	muy reducido	nulo

(+) Método normal "Institute of Petroleum" 17/52..

EJEMPLO 5 -

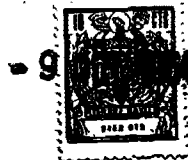
5. Se refina con hidrógeno una parafina residual sobre un catalizador tratado previamente de cobalto molibdeno, a una temperatura de 275°C, a una presión de 100 bars, con un caudal líquido de 0,5 v/v/h y un caudal de hidrógeno de 90 m³/m³ de carga líquida.

10. El tratamiento previo del catalizador ha consistido en utilizar para desulfurar, gas oil en las condiciones del Ejemplo 1.

Las propiedades del producto bruto y del producto tratado se dan en el Cuadro V, siguiente:

304799

-12-

CUADRO V

	Parafina residual bruta	Hidrorrefinada sobre catalizador Co Mo previamente tratado
Punto de fusión	66-68	66-68
Viscosidad a 98,9° (centistokes)	19,15	18,16
Aceite %	27,9	26,3
Color Lovibond - amarillo	-	15
- rojo	-	0,7
Aromáticos (%) policíclicos	4,7	2,3

EJEMPLO 6

Se trata la misma parafina bruta que en el Ejemplo 3. Se utiliza un catalizador que tenga la composición inicial siguiente en peso:

5. Mo O₃ : 12 %, Co O : 2,5 %, Fe₂ O₃ : 2,5 %, Al₂O₃ : q.s.; á 100%. Se activa este catalizador efectuando una operación de desulfuración de un gas -oil en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4. Se trata después la parafina en las condiciones siguientes:

- presión (bars)	100
- temperatura (°C)	275
- caudal (v/v/h)	1
- hidrógeno (m ³ /m ³)	90

304739



-13-

29 OCT. 1964

El producto finalmente obtenido tiene las características siguientes:

- | | | |
|----|--------------------------------|-------|
| | - punto de fusión | 51,5 |
| | - color Lovibond, | |
| 5. | célula de 5,08 cm, amarilla .. | 0,2 |
| | - olor | nulo |
| | - aromáticos | 0,066 |

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
10. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 10 de octubre de 1.963 número PV. 950.206, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
20. del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE HIDRORREFINADO DE PARAFINAS Y CERAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º - Procedimiento de hidrorrefinado de parafinas y ceras, a temperatura elevada, y a fuerte presión de hidrógeno o de un gas que contenga hidrógeno, caracterizado porque las parafinas y las ceras se ponen en contacto con un catalizador a base de un compuesto de molibdeno y de los metales del
25. grupo VIII de la clasificación periódica de los ele-
- 30.

304799

-14-

9 OCT



mentos, solos o en mezclas depositado o no sobre un soporte, habiéndose previamente activado dicho catalizador, haciéndole efectuar una operación de hidrodeshulfuración de un destilado petrolífero que contenga compuestos de azufre.

5.

2^a - Procedimiento según la reivindicación 1^a,--caracterizado porque la hidrodeshulfuración destinada a activar el catalizador se efectúa en un destilado petrolífero elegido en la gama de destilación de los kerosenos y de los gases oils y que contiene de 0,5 a 2% de azufre combinado, a una temperatura de 250 a 375°C, de preferencia entre 300 y 325°C a una presión de 10 a 50 bars.

10.

3^a - Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el refinado catalítico de las parafinas y de las ceras se efectúa a una presión de 10 a 200 bars, de preferencia entre 60 y 150 bars a una temperatura de 200 a 350°C y de preferencia entre 250 y 325°C.

15.

4^a - Procedimiento de hidrorrefinado de parafinas y ceras, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20.

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

Madrid, 9 OCT. 1934

COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE,

J. BOMEZ ALCOV Y CIA.