

313809

P - 29.447

P. 5897 Sp

9 JUL 1965



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 4 de Junio de 1.965, con el núm. 313.809

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL PUNTO DE DERRAME DE UN ACEI
TE HIDROCARBURADO"

=====

El presente invento se relaciona con un procedi-
miento para reducir el punto de derrame de un aceite hidro-
carburo.

5 Ya se han descripto procedimientos destinados a
reducir los puntos de derrame de hidrocarburos. Sin embargo,
una desventaja de los procedimientos conocidos radica en el
hecho de que generalmente se convierte una proporción relati-
vamente grande del material de alimentación en hidrocarbu-
ros de peso molecular inferior. Estos productos de conver-
10 sión, algunos de los cuales son gaseosos y algunos son com-



ponentes líquidos del tipo de la gasolina, son indeseables, cuando la finalidad es la de producir un rendimiento máximo de componentes de punto de ebullición superior, tal como ocurre en el gas-oil.

5 Se ha hallado ahora que se pueden reducir los puntos de derrame de los aceite hidrocarburados con una conversión mínima en hidrocarburos gaseosos e hidrocarburos del tipo de la gasolina. En consecuencia, el presente invento se relaciona con un procedimiento para reducir el punto de
10 derrame de un aceite hidrocarburado, que comprende poner en contacto al aceite hidrocarburado que hierve dentro del orden de 175-400°C, a una temperatura y una presión elevadas y en la presencia de hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno, con un catalizador que contiene uno o varios metales
15 del Grupo VI y/o el Grupo del hierro de la tabla Periódica de Elementos y/o uno o varios óxidos y/o sulfuros de dichos metales, sostenidos sobre alúmina que contiene menor de un 5% de sílice en peso, conteniendo dicho catalizador una cantidad superior a 3,5% de flúor en peso, calculado sobre el
20 catalizador total.

 El material de alimentación para el presente procedimiento consiste en uno o varios aceites hidrocarburados y/o una o varias fracciones del o de los mismos, obtenidos por destilación directa, craqueo catalítico o cualquier otro
25 medio. Si bien estos aceites hidrocarburados, cuando se los utiliza como materiales iniciales, pueden tener puntos de derrame ampliamente divergentes, que oscilan por ejemplo entre 0°C y + 30°C, se pueden obtener igualmente buenos resultados con cualquiera de ellos.

30 El punto de ebullición inicial del material de



alimentación es de 175°C ó superior, y el punto de ebullición final del material de alimentación es de 400°C ó menos.

5 En el caso en que la finalidad es la de reducir
el punto de derrame de, por ejemplo, un gas oil liviano,
es ventajoso efectuar la conversión en la presencia de un
aceite hidrocarburado con un punto de ebullición final más
alto, tal como una fracción de un gas oil pesado que hierve
a una temperatura comprendida entre 320° y 400°C. La reduc-
10 ción resultante en los puntos de derrame y los pesos molecu-
lares de los componentes de punto de ebullición más alto
así agregada provee un aumento apreciable en el rendimiento
de un gas oil de punto de derrame bajo. Al mismo tiempo, se
pueden utilizar algunos de los componentes del aceite de al-
15 to punto de ebullición que no se hayan convertido en el gas
oil (liviano). Partiendo de una mezcla de gas oil pesado
y liviano es posible hacer elevar el rendimiento del gas oil
liviano en una cantidad tan alta como un 15%.

Los aceites hidrocarburados utilizados como mate-
20 rial de alimentación pueden estar libres o virtualmente li-
bres de azufre. En el caso en que se traten aceite hidrocar-
burados que contienen azufre las condiciones de reacción re-
queridas para reducir el punto de derrame conducirán al mis-
mo tiempo a una eliminación del azufre del aceite. De igual
25 manera, cualquier compuesto de nitrógeno presente en el mate-
rial de alimentación también será eliminado en forma total o
casi total bajo las condiciones del presente procedimiento.
En ciertos casos, puede ser ventajoso utilizar materiales de
alimentación que contienen pequeñas cantidades de compuestos
30 de nitrógeno, preferiblemente comprendidas entre 0,005 y 0,06



por ciento en peso y en forma más especial entre 0,01 y 0,03 por ciento en peso de nitrógeno. De manera similar, también puede ser deseable la presencia de pequeñas cantidades de compuestos de azufre, por ejemplo, menos de 0,1% en peso en el material de alimentación, en especial si se utilizan catalizadores que contienen azufre. De esta manera, es posible evitar que el contenido de azufre en el catalizador disminuya en forma gradual durante el hidrocrackeo de los aceites hidrocarbureados.

5

10

15

20

25

30

Los catalizadores empleados en el presente procedimiento tienen tres componentes: el componente metálico, el componente de flúor, y el vehículo transportador. Con respecto a estos componentes se deben hacer notar los siguientes puntos.

El componente metálico, que tiene una función hidrógenante, consiste en uno o varios metales del Grupo VI y/o el Grupo de hierro de la Tabla Periódica de los Elementos. Los metales del grupo VI que tienen una energía hidrogenante son el tungsteno, el molibdeno y el cromo, y los metales del Grupo del hierro son el níquel, el cobalto y el hierro. Estos metales pueden ser empleados en la forma de metales, óxidos y/o sulfuros. Se prefieren los catalizadores en los cuales los metales están en forma total o substancialmente total en la forma que producen una reacción de azufre, en particular los catalizadores que contienen sulfuro de níquel y/o sulfuro de cobalto conjuntamente con sulfuro de tungsteno y/o sulfuro de molibdeno.

La cantidad total de metal empleado en el catalizador es, como regla, 3-15% y preferiblemente 5-11 por ciento en peso calculado sobre el catalizador total.



En cuanto a la relación en peso del metal o metales del Grupo VI a metal o metales del Grupo del hierro, esta está de manera ventajosa entre 11 y 2 y preferiblemente entre 10 y 4.

5 El componente de flúor es de particular importancia en el presente sistema catalizador. La concentración del mismo es relativamente muy alta, siendo superior a 3,5% en peso, preferiblemente superior a 5% en peso y en particular superior a 6% en peso, por ejemplo, 6,5-8 por ciento en peso, calculado sobre el catalizador total. El alto contenido de flúor es particularmente apreciable cuando se relaciona con la cantidad de metal en el catalizador, siendo de manera ventajosa la relación en peso de flúor a metal entre 0,2 y 10 2,7 y, preferiblemente entre 0,3 y 1,6. En consecuencia, esto significa que en ciertos casos existe una cantidad aprecia- 15 blemente mayor de flúor en el catalizador que en el metal.

En cuanto al vehículo transportador se observa que es alúmina con un contenido de sílice inferior a un 5% en peso, es decir, un material de una acidez relativamente baja. Es muy adecuada la alúmina que contiene 1% o menos en peso de sílice. 20

Para obtener resultados óptimos, que en la presente solicitud significa que se lleva a cabo una reducción considerable en el punto de derrame del material de alimentación de aceites hidrocarbureados con una formación proporcionalmente pequeña de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, es deseable, de acuerdo con el presente invento, que los catalizadores empleados de esta manera estén dentro del orden pre- 25 ferido indicado anteriormente.

30 Los presentes sistemas catalizadores difieren de

313809

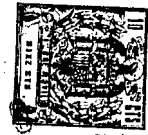


los catalizadores propuestos hasta la fecha para reducir los puntos de derrame de aceites hidrocarbурados por el hecho de que combinan:

- (1) un contenido relativamente bajo de metal,
- 5 (2) un alto contenido de flúor (con respecto al metal), y
- (3) un vehículo transportador con características de craqueo débiles.

El uso de un contenido de metal relativamente bajo no es común en el hidrocraqueo, porque generalmente se presume que un catalizador con una mayor actividad hidrogenante, presenta una mejor estabilidad. En el ejemplo II se hace evidente que un aumento en el contenido de metal acarrea en realidad una energía hidrogenante más alta, y en este ejemplo se registran las constantes de velocidades de reacción determinadas en una serie de ensayos en los cuales se hidrogenó naftaleno para obtener tetralina con la ayuda de catalizadores que contiene tungsteno y níquel hasta contenidos totales de metal de 23,4, 18,7, 13,2, 10,2 y 8,6 por ciento en peso. El hecho sorprendente aquí es que desde el punto de vista de la reducción de los puntos de derrame de los aceites hidrocarbурados, estos catalizadores presentan exactamente el modelo inverso: aumenta la reducción en el punto de derrame y mejora la estabilidad del catalizador con un contenido decreciente de metal (ver Tabla II, Ensayos 8-12), quedando entendido que tanto aquí como en el resto de la presente solicitud se entiende por estabilidad del catalizador que el catalizador retiene la misma actividad durante un período prolongado, de manera que el nivel de conversión por hidrocraqueo permanece constante.

30 En cuanto al vehículo transportador se observa

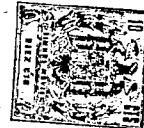


además que los catalizadores habitualmente empleados en el hidrocraqueo de aceites hidrocarbурados están sostenidos sobre un vehículo de reacción altamente ácida, por ejemplo, sílice o un compuesto de sílice-alúmina, con un alto contenido de sílice. En ciertos casos, el poder de craqueo de este tipo de catalizador es aumentado aún más con la ayuda de un alógeno.

El hecho sorprendente es que los catalizadores de acuerdo con el presente invento con su contenido de fluor relativamente muy alto, en combinación con vehículos transportadores de alúmina que contienen una cantidad relativamente pequeña o nula de sílice, permiten una conversión selectiva del aceite hidrocarbурado, con un craqueo tan pequeño que se acompaña una reducción considerable en el punto de derrame mediante una formación proporcionalmente pequeña de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, entendiéndose en la presente solicitud por hidrocarburos de bajo punto de ebullición a aquellos hidrocarburos que hierven por debajo de 160°C.

En la mayoría de los casos es bastante adecuada para fines prácticos una reducción del punto de derrame de 5-25°C, siendo efectuada la medición del punto de derrame sobre aquella porción del aceite convertido que hierve por encima de los 160°C.

La cantidad de reducción del punto de derrame requerida en cualquier caso particular puede ser fácilmente ajustada mediante la elección de las condiciones de reacción. La temperatura de reacción tiene especialmente una considerable influencia en este aspecto. Si bien la presión es generalmente menos significativa, se recomienda que si se utili-



zan temperaturas más altas la presión parcial del hidrógeno debe ser también ligeramente más alta, así, entre otras cosas, para promover la estabilidad del catalizador. Una ventaja importante del presente catalizador es que en muchos

5 casos permite el uso de presiones relativamente bajas, permitiendo así que el procedimiento sea llevado a la práctica en las instalaciones existentes para el procedimiento de eliminación de azufre que han sido construidas para tales presiones.

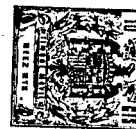
10 Como ya ha sido mencionado, la temperatura tiene una influencia considerable sobre los resultados del procedimiento, siendo más severo el craqueo cuanto más altas sean las temperaturas elegidas. No es posible especificar límites definidos de temperaturas debido al hecho de que la temperatura de reacción también es gobernada por el tipo de material inicial. Por ejemplo, las temperaturas más altas deben ser generalmente utilizadas cuanto mayor sea el punto final de ebullición del material de alimentación y/o se requiera una reducción más grande del punto de derrame.

15

20 El presente procedimiento es llevado de manera adecuada a la práctica a temperaturas comprendidas entre alrededor de 340°C y 460°C y bajo presiones parciales de hidrógeno comprendidas entre alrededor de 30 y 150 atmósferas medidas en el manómetro. La velocidad espacial está ventajosamente entre 0,2 y 5, y preferiblemente entre 0,5 y 3 litros de aceite por hora por litro de catalizador y donde se aplica hidrógeno de manera adecuada a razón de alrededor de

25 100 a 3000, y preferiblemente 250 a 2000 NI por litro de aceite.

30 Cuando se aplica el procedimiento a productos de



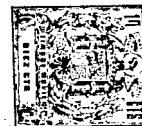
destilación de aceites hidrocarbureados dentro del orden del gas oil, se prefieren utilizar temperaturas comprendidas entre alrededor de 370°C y 430°C y presiones parciales del hidrógeno comprendidas entre alrededor de 40 y 80 atmósferas medidas en el manómetro.

5
10
15
Como regla, el consumo de hidrógeno asciende a 20-140 NL de hidrógeno por litro de material de alimentación. Cuando se utilizan productos de destilación de bajo punto de ebullición éste está en su mayor parte entre 20 y 50 NL, mientras que cuando se utilizan productos de destilación de un punto de ebullición más alto tales como los gas oils craqueados que han sido obtenidos bajo condiciones severas de craqueo catalítico y que contienen cantidades grandes de poliarmáticos, el consumo de hidrógeno puede ser apreciablemente más alto, es decir 20-120 NL por litro de material de alimentación.

20
25
En el procedimiento de acuerdo con el presente invento es ventajoso utilizar los catalizadores en la forma de lechos fijos. En casos en los cuales se pueden elegir temperaturas relativamente bajas, el hidrocraqueo puede ser parcialmente efectuado en la fase líquida bajo condiciones de escurrimiento. En una técnica de escurrimiento ya conocida, el hidrocarburo inicial, que está parcialmente líquido y parcialmente en la forma de vapor, desciende a través de un lecho de catalizador fijo, en la presencia de hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno, y donde la parte líquida del material inicial fluye sobre las partículas del catalizador en la forma de una película delgada.

30
Los presentes catalizadores pueden ser preparados mediante cualquiera de los métodos comunes, siendo la técni-

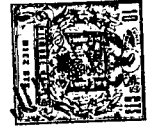
313809



ca generalmente preferida la de la impregnación del material
de transporte con soluciones acuosas de metales y sales,
seguida por una calcinación secante y posiblemente un trata-
miento de reducción. Se puede lograr el sulfurado de los
5 catalizadores haciendo pasar una mezcla de hidrógeno y sul-
furo de hidrógeno, en el que el contenido de sulfuro de hi-
drógeno es, por ejemplo, de 10% en volumen, sobre un catali-
zador metálico o que tiene una reacción de óxido durante to-
do el tiempo que sea necesario, siendo habitualmente una
10 indicación de la sulfuración adecuada el aspecto del sulfuro
de hidrógeno en el hidrógeno que sale del lecho del cataliza-
dor. Otro método útil consiste en poner en contacto el ca-
talizador a ser sulfurado con un hidrocarburo que contiene
azufre, por ejemplo un aceite hidrocarburado que contiene 2-3
15 por ciento en volumen de disulfuro de carbono y/o sulfuro de
dimetilo. En este caso, se eleva gradualmente la temperatu-
ra hasta la temperatura de reacción.

Se puede lograr la introducción de flúor dentro
del catalizador, por ejemplo, tratando al vehículo con una
20 solución acuosa de fluoruro de amonio antes de que se apli-
que el metal catalítico. Pero, si es necesario, el trata-
miento puede ser igualmente simultáneo con la impregnación
con soluciones de sales y metales o posteriormente a ésta,
o aún ser aplicado al catalizador final.

25 Los catalizadores de acuerdo con el presente in-
vento tienen periodos prolongados de vida. Si la actividad
del catalizador declina con el tiempo, se puede elevar nue-
vamente el nivel de conversión aumentando la temperatura de
reacción, gradualmente o a pasos. Generalmente, un aumento
30 en la presión parcial del hidrógeno también tiene un efecto



favorable. El catalizador puede ser regenerado mediante un tratamiento oxidante con, por ejemplo, aire a fin de eliminar cualquier depósito existente sobre la superficie del catalizador.

5 La reducción de los puntos de derrame de los aceites hidrocarburados del tipo del gas oil que hierven entre 175°C y 400°C, es efectuada preferiblemente poniendo en contacto a dichos aceites hidrocarburados, a una temperatura comprendida entre 370° y 430°C, bajo una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 40 y 100 atmósferas medidas en
10 el manómetro y a una velocidad espacial comprendida entre 0,5 y 3 litros de aceite por hora por litro de catalizador, con un catalizador que contiene sulfuro de tungsteno-sulfuro de níquel sostenido sobre alúmina que contiene menos de 5%
15 en peso de sílice, conteniendo dicho catalizador más de 5% en peso de fluor y 5-11 por ciento en peso de metal, siendo la relación en peso de tungsteno a níquel (calculados como metales) entre 10 y 4, y siendo ajustada la temperatura de reacción y la presión parcial del hidrógeno en una forma
20 tal que con un consumo de hidrógeno de alrededor de 20 a 50 N m³/m³ de aceite el punto de derrame de la fracción del aceite convertido que hierve por encima de 160°C sea por lo menos 5°C menor que aquél del material inicial.

25 EJEMPLO I:

Se realizaron experimentos comparativos con una serie de catalizadores que tienen ya sea molibdeno y cobalto o tungsteno y níquel como componentes metálicos y alúmina como material de transporte. La mayoría de los catalizadores también contenían algo de fluor.
30



Los catalizadores fueron preparados mediante métodos comunes. Para esta finalidad, los diversos vehículos de transporte que contienen alúmina fueron primero convertidos en bolillas y luego impregnados con una solución acuosa de sales y metales que contiene níquel, cobalto, tungsteno y/o molibdeno en las cantidades requeridas. Las bolillas impregnadas, en ciertos casos luego de ser tratadas adicionalmente con una solución acuosa de amonio y fluoruro, fueron secadas lentamente y luego mantenidas durante 16 horas a 120°C, luego de lo cual se las llevó gradualmente hasta 500°C, temperatura a la cual fueron calcinadas durante 3 horas. Los catalizadores fueron sulfurados antes de ser utilizados con la ayuda de una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, siendo gradualmente calentados desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción a razón de 30-60°C por hora. El material inicial utilizado en estos experimentos fué un gas oil de pasaje directo de un período crudo de Middle-East. Las propiedades del gas oil y las condiciones de hidrocaqueo están registradas en la Tabla I, la composición de los diversos catalizadores y los resultados experimentales obtenidos con ellos están resumidos en la Tabla II.

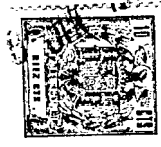
Con referencia a la Tabla II se harán notar los siguientes puntos. Los ensayos 1-7 y el ensayo 13 se relacionan con catalizadores sulfurados de cobalto-molibdeno, mientras que los ensayos 8-12 y los ensayos 14 y 15 fueron efectuados con catalizadores sulfurados de níquel-tungsteno.

En el ensayo 1 se verá que no se obtuvo una reducción en el punto de derrame (+8°C) con un catalizador sulfurado de cobalto-molibdeno bajo las condiciones de reacción



indicadas en la Tabla I. La utilización de un promotor conocido como adecuado para la presente finalidad, en la forma de óxido de boro, no presentó una mejora (ensayo 2). No se produjo una reducción o por lo menos una reducción acen-
5 tuada en el punto de derrame obtenido cuando se utilizó óxido de galio como promotor (ensayo 3), o con óxido de galio conjuntamente con 1,8% en peso de flúor. Los ensayos 5, 6 y 7 fueron realizados con catalizadores sulfurados de bobal-
to-molibdeno que contenían respectivamente 1,8, 3,6 y 6,7
10 por ciento en peso de flúor. Se halló que un contenido de flúor de 1,8% en peso, nuevamente no producía una reducción y un contenido de 3,6% en peso sólo producía una pequeña reducción en el punto de derrame, sin embargo, un contenido de flúor de 6,7% en peso, produjo una reducción apreciable del
15 punto de derrame (7^a C). Se continuó este último ensayo (No. 7) durante 76 horas y debido al hecho de que existe sólo una leve regresión en la reducción del punto de derrame parece que el catalizador tiene una buena estabilidad.

En vista del efecto considerable que el contenido
20 de flúor tiene aparentemente sobre la reducción del punto de derrame, se efectuó una serie de ensayos (Nos. 8-12) con catalizadores sulfurados de níquel-tungsteno, que contenían todos alrededor de 6% en peso de flúor. A partir de estos ensayos parece que se puede lograr una reducción más grande en
25 el punto de derrame de acuerdo a cuanto mayor sea el contenido de flúor y menor sea el contenido de metal del catalizador. Se obtuvieron los mejores resultados en estas series de ensayos (Nos. 8-12) con el catalizador que tiene el contenido más bajo de metal, es decir, 1,2% en peso de níquel
30 y 7,5% en peso de tungsteno, y un contenido de flúor de 6,7%



5 en peso. Es notable que la disminución en el contenido de metal no está acompañada por ninguna declinación en la estabilidad del catalizador, tal como se ve en las cifras indicadoras de la reducción del punto de derrame después de 36 horas y después de 76 horas. Esto es sorprendente debido al hecho de que generalmente se presume que la estabilidad de los catalizadores de hidrocraqueo aumenta a medida que tienen una función hidrogenante más fuerte, es decir un contenido más alto de metal.

10 Los ensayos 13, 14 y 15 fueron realizados con los mismos catalizadores que fueron utilizados en los ensayos 7, 11 y 12, pero a temperaturas ligeramente más altas (410°C), Como resultado de la temperatura más alta, se alcanzaron reducciones apreciablemente mayores en el punto de derrame, es decir, 14, 16 y 16°C. El rendimiento de los aceites hidrocraqueados que hierven por encima de los 160°C es por supuesto correspondientemente inferior.

20 Es notable que de los resultados de los ensayos parece que la cantidad de hidrocarburos de bajo punto de ebullición que hierven por debajo de los 160°C, formados durante la operación de hidrocraqueo, expresada como un porcentaje en peso con respecto al material de alimentación, es generalmente proporcional a la reducción en el punto de derrame del aceite hidrocraqueado que hierve por encima de los 25 160°C. En comparación con otros procedimientos de hidrocraqueo, esta cantidad de productos de bajo punto de ebullición es pequeña. Los presente catalizadores proveen así un hidrocraqueo selectivo que puede ser controlado, mediante la elección de por ejemplo, la temperatura de reacción, en una forma tal que la reducción requerida en el punto de derrame pue-



de ser obtenida con un rendimiento tan alto de componentes de aceites líquidos como sea posible.

5

TABLA I

10 Propiedades del gas oil:

Destilación ASTM

	punto de bullición inicial,	251°C
	10% recuperado a	290°C
15	50% recuperado a	327°C
	90% recuperado a	375°C
	punto de ebullición final	< 400°C
	punto de derrame	+ 8°C
	contenido de azufre,	1,66% en peso
20	contenido de nitrógeno, partes en peso por millón	256
	peso específico 20/4	0,8678

25 Condiciones de procedimiento:

temperatura en °C	390 (ensayos 1-12)
	410 (ensayos 13-15)
presión, atmósferas absolutas	50

30

CONTINUA TABLA I EN HOJA No. 16:-

343809



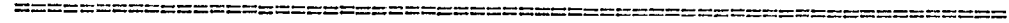
9

velocidad espacial, litro de aceite por hora por litro de catalizador

1

hidrógeno, NI por litro de material de alimentación

1000



313809



TABLA II

Ensayo No	Composición de los catalizadores sulfurados		Temperatura de reacción (°C)	Punto de derrame (°C)			Rendimiento de la reacción como % en peso del material de alimentación	Rendimiento de la reacción como % en peso del producto líquido total
	Expresado en parte en peso por 100 partes en peso de material de vehículo-transportador	Contenido de metal y contenido de flúor como % en peso		Juego de 6 horas	Juego de 36 horas	Juego de 76 horas		
1	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	Co Mo 3,5 7,5	390	+8	-	-	98	
2	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	R ₂ O ₃ Co Mo 5 3,1 6,7	390	+8	-	-	98	
3	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	Ga ₂ O ₃ Co Mo Ga 0,75 3,1 6,7 5	390	+7	-	-	99	
4	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	Ga ₂ O ₃ F Co Mo Ga F 0,75 2 3,1 6,7 0,5 1,8	390	+8	-	-	99	
5	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	F Co Mo F 2 3,1 6,7 1,8	390	+8	-	-	99	
6	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	F Co Mo F 4,1 3,0 6,5 3,6	390	+6	-	-	98	
7	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	F Co Mo F 8 3,0 6,3 6,7	390	+1	+3	+4	97	
8	Ni 13 W 20 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 9,2 14,2 5,7	390	+5	+5	+6	98	
9	Ni 9,8 W 15 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 7,4 11,3 6,0	390	+4	+4	+6	98	
10	Ni 6,5 W 10 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 5,2 8,0 6,5	390	+2	+3	+4	98	
11	Ni 3,5 V 8,8 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 2,9 7,3 6,7	390	0	+3	+2	97	
12	Ni 1,4 W 8,8 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 1,2 7,5 6,8	390	+1	-1	+1	97	
13	Co 3,5 Mo 7,5 Al ₂ O ₃ 100	F Co M F 8 3,0 6,3 6,7	410	-6	-	-	86	
14	Ni 3,5 W 8,8 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 2,9 7,3 6,7	410	-2	-	-	85	
15	Ni 1,4 V 8,8 Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 1,2 7,5 6,9	410	-8	-	-	85	

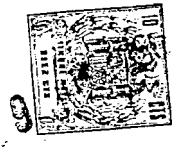
313809

747

TABLA II

Ensayo Nº	Composición de los catalizadores sulfurados			Tempe- tura reacc (°C)	
	Expresado en parte en peso por 100 partes en peso de material de vehicu- lo transportador				Contenido de me- tal y contenido de flúor como % en peso
1	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	Co Mo 3,5 7,5	390
2	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	R ₂ O ₃ Co Mo 5 3,1 6,7	390
3	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	Ga ₂ O ₃ Co Mo Ga 0,75 3,1 6,7 5	390
4	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	Ga ₂ O ₃ F Co Mo Ga F 0,75 2 3,1 6,7 0,5 1,8	390
5	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	F Co Mo F 2 3,1 6,7 1,8	390
6	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	F Co Mo F 4,1 3,0 6,5 3,6	390
7	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	F Co Mo F 8 3,0 6,3 6,7	390
8	Ni 13	W 20	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 9,2 14,2 5,7	390
9	Ni 9,8	W 15	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 7,4 11,3 6,0	390
10	Ni 6,5	W 10	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 5,2 8,0 6,5	390
11	Ni 3,5	W 8,8	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 2,9 7,3 6,7	390
12	Ni 1,4	W 8,8	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 1,2 7,5 6,8	390
13	Co 3,5	Mo 7,5	Al ₂ O ₃ 100	F Co M F 8 3,0 6,3 6,7	410
14	Ni 3,5	W 8,8	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 2,9 7,3 6,7	410
15	Ni 1,4	W 8,8	Al ₂ O ₃ 100	F Ni W F 8 1,2 7,5 6,9	410

313809



II

Sulfurados Código de identificación Código como % Peso	Temperatura de reacción (°C)	Punto de derrame (°C)			Rendimiento de la fracción >160°C como % en peso del ma- terial de alimentación	Rendimiento de la fracción >160°C como % en peso del producto lí- quido total
		Luego de 6 horas	Luego de 36 horas	Luego de 76 horas		
Jo Mo 5 7,5	390	+8	-	-	-	98
Jo Mo 3,1 6,7	390	+8	-	-	-	98
Jo Mo Ga 3,1 6,7 5	390	+7	-	-	-	99
Co Mo Ga F 3,1 6,7 0,5 1,8	390	+8	-	-	-	99
Jo Mo F 1 6,7 1,8	390	+8	-	-	-	99
Jo Mo F 0 6,5 3,6	390	+6	-	-	-	98
Jo Mo F 0 6,3 6,7	390	+1	+3	+4	93	97
i W F 2 14,2 5,7	390	+5	+5	+6	97	98
i W F 4 11,3 6,0	390	+4	+4	+6	96	98
i W F 2 8,0 6,5	390	+2	+3	+4	94	98
i W F 3 7,3 6,7	390	0	+3	+2	93	97
i W F 2 7,5 6,8	390	+1	-1	+1	93	97
o H F 0 6,3 6,7	410	-6	-	-	86	
i W F 9 7,3 6,7	410	-2	-	-	85	
i W F 2 7,5 6,9	410	-8	-	-	85	



Experimento comparativo:

5 A fin de demostrar que los presentes catalizadores
tienen una actividad hidrogenante más alta de acuerdo a cuan-
to mayor sea el contenido de metal del mismo, se utilizaron
los mismos catalizadores que fueron utilizados en los ensa-
yos 8, 9, 10, 11 y 12 (ver Tabla II) para realizar los ensa-
yos de hidrogenación. Como material inicial se utilizó una
mezcla de 20% en peso de naftaleno, 78% en peso de benceno
10 y 2% en peso de sulfuro de hidrógeno. Las condiciones de
reacción eran: temperatura 300°C, presión 30 atmósferas ab-
solutas, relación molar del hidrocarburo: material de alimen-
tación 10, carga 8 g de material de alimentación/g cataliza-
dor/hora.

15 Las constantes de la velocidad de reacción medidas
en los diversos ensayos disminuyeron de 1,5 a 0,5 con un con-
tenido decreciente del metal del catalizador (ver Tabla III).

313809



TABLA III

Ensa- yo No.	Composición de catalizadores sulfurados				Conteni- do total de metal en % en peso	Constantes de velocidad de reacción para una hidrogena- ción de naf- taleno, g. nartaleno/g cat./h.
16	Ni 9,2	W 14,2	Al ₂ O ₃ 70,9	F 5,7	23,4	1,5
17	Ni 7,4	W 11,3	Al ₂ O ₃ 75,3	F 5,0	18,7	1,2
18	Ni 5,2	W 8,0	Al ₂ O ₃ 80,3	F 6,5	13,2	0,9
19	Ni 2,9	W 7,3	Al ₂ O ₃ 23,1	F 6,7	10,2	0,5
20	Ni 1,2	W 7,4	Al ₂ O ₃ 84,6	F 6,8	8,6	0,5

313809

EJEMPLO II:



5 Para realizar un experimento de hidrocrqueo con-
tínuo en mayor escala se utilizó el mismo catalizador que
fué utilizado en el ensayo 12 del Ejemplo I, que contenía
1,2% en peso de níquel, 7,5% en peso de tungsteno y 6,8%
en peso de flúor.

10 El material inicial era un gas oil de pasaje di-
recto con un punto de ebullición inicial de 251°C, y un pun-
to de ebullición final inferior a 400°C. Este gas oil fué
hidrocrqueado a una temperatura promedio del catalizador
de 404°C bajo una presión de 50 atmósferas absolutas con un
pasaje de carga de 1 kg de material de alimentación por li-
tro de catalizador por hora.

15 Las condiciones de reacción, juntamente con las
composiciones del material de alimentación y de los produc-
tos hidrocrqueados obtenidos después de los períodos de
reacción de 215 y 480 horas, están registradas en la Tabla
IV.

20 De los resultados surge que el catalizador de
sulfuro de níquel-tungsteno utilizado aquí, que tenía un
contenido de metal relativamente bajo (8,7% en peso) y un
alto contenido de flúor (6,8% en peso), presenta una buena
selectividad, con un 93% de un producto hidrocrqueado que
25 hierve por encima de los 160°C. La estabilidad del catali-
zador también es excelente, tal como es evidente por el he-
cho de que luego de un período de reacción de 480 horas el
rendimiento de la reacción que hierve por encima de los 160°C
aún aumentaba ligeramente.

30

313809



Tabla IV

presión, atmósferas absolutas..... 50
 temperatura promedio del catalizador..... 404,90
 carga, kg l⁻¹.h⁻¹..... 1,0
 cantidad total de gas, ml/kg..... 550
 contenido de hidrógeno del gas de ciclo..... 85% en volumen
 composición del catalizador, níquel..... 1,2% en peso
 tungsteno..... 1,5% "
 alúmina..... 84,5 "
 níbor..... 6,8 "

Composición del producto	Material de alimentación	Producto luego de un período de	
		215 horas	480 horas
SH ₂ + NH ₃ , % en peso del material de alimentación		1,7	1,7
O ₁ , % en peso del material de alimentación		0,2	0,2
O ₂ , % en peso del material de alimentación		0,3	0,3
O ₃ , % en peso del material de alimentación		0,4	0,4
iC ₄ , % en peso del material de alimentación		0,2	0,2
nC ₄ , % en peso del material de alimentación		0,5	0,4
O ₅ -16000, % en peso del material de alimentación		4,0	3,6
Fración que hierve por encima de 16000, % en peso del material de alimentación		<u>93,0</u>	<u>93,5</u>
		100,3	100,3
Consumo neto de hidrógeno, % en peso del material de alimentación		0,3	0,3

CONTINUA/.....

313809

242102

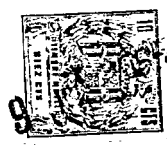
TABLA IV

Presión, atmósferas absolutas.....	50
temperatura promedio del catalizador.....	404°C
carga, kg l ⁻¹ .h ⁻¹	1,0
cantidad total de gas, ml/kg.....	550
contenido de hidrógeno del gas de ciclo.....	85% en vo- lumen
composición del catalizador, níquel.....	1,2% en peso
tungsteno.....	1,5 " "
alúmina.....	84,5 " "
flúor.....	6,8 " "

Composición del producto	Material de alimentación
SH ₂ + NH ₃ , % en peso del material de alimentación	
C ₁ , % en peso del material de alimentación	
C ₂ , % en peso del material de alimentación	
C ₃ , % en peso del material de alimentación	
iC ₄ , % en peso del material de alimentación	
nC ₄ , % en peso del material de alimentación	
C ₅ -160°C, % en peso del material de alimentación	
Fracción que hierve por encima de 160°C, % en peso del material de alimentación	
Consumo neto de hidrógeno, % en peso del ma- terial de alimentación	

CONTINUA./....

313809



- 50
- 40,90
- 1,0
- 550
- 85% en volumen
- 1,2% en peso
- 1,5 "
- 84,5 "
- 8,8 "

Material de alimentación	Producto luego de un período de	
	215 horas	480 horas
	1,7	1,7
	0,2	0,2
	0,3	0,3
	0,4	0,4
	0,2	0,2
	0,5	0,4
	4,0	3,6
	<u>93,0</u>	<u>93,5</u>
	100,3	100,3
	0,3	0,3

REVENUA./....

313809



Composición del producto	Material de alimentación	Producto lucro de un período de 215 horas	Producto lucro de un período de 400 horas
<u>Análisis de la fracción del producto líquido que hierve por debajo de 160°C.</u> d ₂₀ d ₄ 20 mg		0,754	0,755
<u>Fracción que hierve por encima de 160°C</u> d ₂₀ d ₄	0,868	1,4235	1,4248
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	1,4862	1,4773	1,4773
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	74,4	73,2	74,6
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	48	42,5	42,5
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	52	57	58
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	1,66	0,04	0,05
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	256	25	30
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	251	198	203
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	290	291	250
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	327	307	308
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	375	366	369
punto de ebullición, °C punto de derrame, °C índice diesel, °C azúfre, % en peso nitrógeno total, partes en peso por millón orden de destilación	400	395	395

313809

313809

Composición del producto	Material de alimentación
<u>Análisis de la fracción del producto líquido que hierve por debajo de 160°C.</u>	
d ₄ ²⁰	-
n _D ²⁰	-
<u>Fracción que hierve por encima de 160°C</u>	
d ₄ ²⁰	0,868
d _D ²⁰	1,4862
punto de anilina, °C	74,4
punto de derrame, °C	48
índice diesel, °C	52
azufre, % en peso	1,66
nitrógeno total, partes en peso por millón	256
<u>orden de destilación</u>	
punto de ebullición inicial, °C	251
10%v, recuperado a, °C	290
50%v, recuperado, a, °C	327
90%v, recuperado a, °C	375
punto de ebullición final, °C	< 400

313809



Material de alimentación	Producto luego de un período de	
	215 horas	480 horas
	0,754	0,755
	1,4235	1,4248
0,868	0,848	0,848
1,4862	1,4773	1,4773
74,4	73,2	74,6
48	42,5	42,5
52	57	58
1,66	0,04	0,05
256	25	30
251	198	203
290	251	250
327	307	308
375	366	369
<400	<395	<395

313809



5

N O T A

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

1.- Un procedimiento para reducir el punto de derrame de un aceite hidrocarburado; caracterizado por el hecho de que comprende poner en contacto un aceite hidrocarburado que hierve dentro del orden de 175°C-400°C, a una temperatura y una presión elevadas y en la presencia de hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno, con un catalizador que
15 contiene uno o varios metales del Grupo VI y/o del Grupo del hierro de la Tabla Periódica de los elementos y/o uno o varios óxidos y/o sulfuros de dichos metales sostenidos sobre
20 alúmina que contiene menos de un 5% en peso de sílice, conteniendo dicho catalizador más de 3,5% en peso de flúor, calculado sobre el catalizador total.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en la reivindicación 1; caracterizado por el hecho de que
25 la temperatura de reacción está comprendida entre 340 y 460°C y la presión parcial de hidrógeno está comprendida entre 30 y 150 atmósferas medidas en el manómetro.

3.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2; caracterizado por el hecho de que el metal o los metales del grupo VI y el Grupo
30



del hierro presentes en el catalizador están en forma total o en forma substancialmente total en la forma que producen una reducción de sulfuro.

5 4.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en la reivindicación 3; caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene sulfuro de níquel y/o sulfuro de cobalto conjuntamente con sulfuro de tungsteno y/o sulfuro de molibdeno.

10 5.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene 3-15% en peso y preferiblemente 5-11% en peso, calculado sobre el catalizador total, del o de los metales.

15 6.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que la relación en peso del o de los metales del Grupo VI a los metales del Grupo del hierro presentes en el catalizador está comprendida entre 11 y 2 y preferiblemente entre 10 y 4.

20 7.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene más de un 5% en peso y en particular más de un 6% en peso de flúor, calculado sobre el catalizador total.

25 8.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que la relación en peso de flúor a metal en el catalizador está aproximadamente entre 0,2 y 2,7 y preferiblemente entre 0,3 y 1,5.

30 9.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado



en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el vehículo transportador consiste en alúmina que contiene 1% en peso o menos de sílice, calculado sobre el vehículo transportador.

5 10.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el aceite hidrocarburado utilizado como material de alimentación carece o substancialmente carece de azufre.

10 11.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que el aceite utilizado como material de alimentación contiene pequeñas cantidades de compuestos de nitrógeno, preferiblemente 0,005-0,06% en peso y, en forma más preferible 0,01-0,03% en peso, calculado como nitrógeno.

15 12.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que el aceite hidrocarburado es puesto en contacto con el catalizador a una temperatura comprendida entre 340 y 460°C, una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 30 y 150 atmósferas medidas en el manómetro, una velocidad espacial comprendida entre 0,2 y 5 litros de aceite por hora por litro de catalizador, y 100-3000 NL de hidrógeno por litro de aceite.

20 13.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que el aceite hidrocarburado es un gas oil con una temperatura de ebullición comprendida entre 175 y 400°C que es puesto en contacto, a una temperatura com-

313809



prendida entre 370°C y 430°C, bajo una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 40 y 80 atmósferas medidas en el manómetro y a una velocidad espacial comprendida entre 0,5 y 3 litros de aceite por hora por litro de catalizador, con un catalizador que contiene sulfuro de níquel-sulfuro de tungsteno en el que se utiliza alúmina que contiene menos de 5% en peso de sílice y que contiene más de un 5% en peso y preferiblemente más de un 6% en peso de flúor y 5-11% en peso de metal, siendo la relación en peso del tungsteno a níquel en el catalizador entre 10 y 4, calculados como metales, y siendo ajustadas la temperatura de reacción y la presión parcial del hidrógeno en forma tal que con un consumo de hidrógeno de alrededor de 20-50 NI por litro de aceite el punto de derrame de la fracción del aceite convertido que hierve por encima de 160°C es por lo menos 5°C menor que aquélla del material inicial.

14.- Un procedimiento de acuerdo con el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; caracterizado por el hecho de que el aceite hidrocarburado, mientras está en el estado líquido, es puesto en contacto con el catalizador permitiendo que el aceite fluya sobre el catalizador, que está dispuesto como un lecho fijo, en la forma de una película delgada.

15.- Un procedimiento para reducir el punto de derrame de un aceite hidrocarburado.

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

313809



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

Madrid, 9 JUL. 1965

P. A.

Albino de Elzburu
For/Feder

313809