

30 ABR 1930

316943

P.- 29.884

P. 7307 Sp. II



30 ABR 1930

316943

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

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 LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de un catalizador conveniente para el
craqueo hidrogenativo de un aceite hidrocarbonado.

Se conoce ya un catalizador para el craqueo hidroge-
nativo de aceites hidrocarbonados, que comprende sulfuro de
5 níquel o sulfuro de cobalto depositado sobre un catalizador
de sílice-alúmina, para craqueo. Este catalizador es sumamen-
te sensible a los venenos, como compuestos de nitrógeno.
Por tanto, los aceites hidrocarbonados que deben ser craquea-
10 dos hidrogenativamente sobre este catalizador tienen que ser

POOR
QUALITY

316943



5 sometidos a un severo tratamiento previo para separar los
compuestos de nitrógeno, por ejemplo, un tratamiento previo
con ácidos, resinas acídicas permutadoras de iones, o un se-
vero tratamiento de hidrogenación catalítica. Además, aún
cuando el producto alimentado carece esencialmente de nitró-
geno es necesario operar inicialmente a una temperatura rela-
tivamente baja, durante cierto tiempo para que la vida útil
del catalizador sea larga.

10 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la pre-
paración de un catalizador mejorado. Este catalizador es mar-
cadamente superior a los usados hasta ahora para el craqueo
hidrogenativo de aceites hidrocarbonados. Por tanto, la in-
vención se relaciona con un procedimiento para la preparación
de un catalizador conveniente para el craqueo hidrogenativo
15 de aceites hidrocarbonados, que comprende hacer entrar en
contacto un soporte de acción ácida, en forma de hidrogel,
con una solución de uno o más compuestos de níquel, cobalto
y/o hierro y calcinar dicho hidrogel puesto en contacto, in-
corporando flúor al hidrogel antes de su calcinación. Los me-
tales níquel, cobalto y hierro constituyen el grupo del hie-
20 rro a que se hace referencia.

El catalizador se prepara haciendo entrar en contacto
un hidrogel de un soporte de acción ácida, con preferencia
sustancialmente carente de sodio (es decir, menos que apro-
ximadamente un 0,1 en peso calculado sobre el soporte seco)
25 con una solución acuosa de uno o más compuestos metálicos del
grupo del hierro. Los compuestos metálicos del grupo del hie-
rro pueden ser cualesquiera compuestos solubles en agua, por
ejemplo nitratos, en los cuales los metales del grupo del
30 hierro están presentes como cationes. Para catalizadores mar

316943



1960

cadamente activos y estables se incorpora flúor con el hidrogel preferentemente desde una solución común con el metal del grupo del hierro. Se supone que los cationes de los metales del grupo del hierro son permutados por cationes en el hidrogel, por ejemplo iones amonio en el caso de un hidrogel que ha sido lavado con una solución de sal amónica para separar iones de sodio, quedando el metal firmemente ligado dentro del gel ya que éste lo retiene aún cuando este gel que contiene el metal es lavado con agua para separar el exceso de solución metálica. Por esta razón, los catalizadores preparados de acuerdo con la invención se llaman "catalizadores con iones intercambiados."

El metal del grupo del hierro queda ligado con los demás componentes del catalizador de manera tal que es sumamente activo y estable para el hidrocraqueado de petróleos de alto punto de ebullición y a la vez es menos sensible a venenos tales como nitrógeno que generalmente están presentes en tales aceites hidrocarbonados. De los metales del grupo del hierro, el níquel proporciona un catalizador sumamente activo para la conversión por hidrocraqueo, y se prefiere para tales conversiones.

El presente catalizador se prepara preferentemente, formando una suspensión con el hidrogel en una solución de un metal del grupo del hierro ya que así se obtiene un contacto sumamente eficaz. Luego es conveniente lavar el hidrogel con agua para eliminar el exceso de solución, después de lo cual se seca y calcina, preferentemente en aire, a una temperatura de aproximadamente 427 a 649°C.

La porción predominante del catalizador se compone preferentemente de sílice y alúmina. Esta porción se llama

316943



"soporte" del catalizador. El soporte del catalizador contiene preferentemente desde aproximadamente un 40% hasta aproximadamente un 90% de sílice, siendo el resto, es decir, aproximadamente un 60% hasta un 10% alúmina. Un soporte de catalizador de sílice alúmina que tiene una actividad de
5 craqueo muy buena, comprende aproximadamente un 70% hasta un 90% de sílice y aproximadamente un 30% hasta un 10% de alúmina. Si bien el soporte más común y preferido es el de sílice-alúmina, se pueden usar, si así se desea, otros óxidos refractarios de acción ácida, tales como sílice-magnesia, sílice-alumina-circonia, o sílice-alúmina-boria. Estos óxidos refractarios de acción ácida tales como sílice-alúmina, se conocen generalmente como materiales principalmente amorfos y deben ser distinguidos de los aluminosilicatos cristalinos conocidos en la técnica como cribas o tamices moleculares.
10

Para la preparación del hidrogel de sílico-alúmina preferido se puede emplear cualquier método apropiado. Por ejemplo, una solución acuosa de aluminato sódico se agrega rápidamente a una solución de silicato sódico en proporciones adecuadas, para proporcionar la concentración deseada de sílice y alúmina en el catalizador. El pH de la mezcla se lleva a aproximadamente 7 por adición de un ácido mineral fuerte tal como ácido sulfúrico, y el hidrogel se deja envejecer unos cinco minutos. Luego el hidrogel se lava con solución de sal amónica para eliminar del gel, dentro de lo
20 posible, iones de sodio.

Un método alternativo de preparar el hidrogel de sílice-alúmina preferido consiste en agregar un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico, a una solución acuosa de silicato sódico para ajustar el pH a aproximadamente 2 y agregar
30



entonces sulfato de aluminio, por ejemplo. Esto es seguido por neutralización con una base tal como hidróxido sódico o amónico. Luego el hidrogel se lava con agua acidulada (por ejemplo agua desmetalizada o desnrorizada de iones metálicos) o solución de nitrato amónico, para separar los iones sodio.

De acuerdo con otro método conveniente, el hidrogel de sílice-alúmina se prepara por precipitación del hidrogel de sílice a partir de una solución de silicato sódico, seguida por la adición de solución de sulfato de aluminio, al hidrogel de sílice. La alúmina se precipita sobre la sílice por adición de aluminato sódico e hidróxido amónico para elevar el pH a aproximadamente 5. Los iones sodio se eliminan del hidrogel de sílice-alúmina por lavado con agua desmetalizada. El hidrogel no parece prestarse fácilmente al intercambio iónico con níquel, por ejemplo. Dado que este hidrogel se forma en condiciones relativamente ácidas, una cantidad apreciable de ión sulfato queda retenida en el gel, y es posible que el ion sulfato estorbe el intercambio iónico. Convencionalmente el sulfato se separa de tales hidrogel por tratamiento con una base tal como hidróxido amónico. Los hidrogel tratados retienen el níquel más fácilmente. Después de la calcinación del hidrogel que contiene níquel, el níquel, si no ha actuado ya recíprocamente con el hidrogel actúa recíprocamente con la estructura de sílice-alúmina mientras se desprende cualquier amoníaco y agua estructural.

La cantidad del metal del grupo del hierro en el catalizador se expresa como porcentaje del metal elemental, calculado sobre el peso total del catalizador y varía convenientemente desde un 0,1% hasta un 14% en peso, aproximadamente. Preferentemente el metal del grupo del hierro está presente

316943



en el catalizador en el margen de aproximadamente un 1 hasta un 10% en peso y catalizadores particularmente activos comprenden aproximadamente un 2 hasta un 7% en peso del metal del grupo del hierro. La cantidad de metal que se incorpora al hidrogel depende, por supuesto, del metal particularmente usado. El níquel es especialmente activo y se refiere.

Dado que el catalizador ha de ser usado en reacciones de conversión por hidrocrackeo, se puede omitir el lavado del hidrogel que contiene el metal, para eliminar la solución metálica excedente, ya que así se elimina, si se desea, una operación en la preparación del catalizador para hidrocrackeo, con el consiguiente ahorro en el costo. El metal que queda en solución se dispersa finalmente a través del hidrogel y no parece ser perjudicial para la conversión por hidrocrackeo.

Un catalizador sumamente activo y estable, para el hidrocrackeo, contiene aproximadamente un 0,1 hasta un 5% en peso de flúor, además del metal del grupo del hierro. El flúor se incorpora al hidrogel antes de la calcinación de éste. El flúor puede ser incorporado al hidrogel mientras éste se forma, por ejemplo, incluyendo un fluoruro en la solución desde la cual se precipita el hidrogel de sílice-alúmina, o tratando el hidrogel con un compuesto de flúor antes, después o simultáneamente con la incorporación del metal del grupo del hierro. Preferentemente el flúor y el metal del grupo del hierro son incorporados al hidrogel simultáneamente desde una solución común. El flúor y el níquel, por ejemplo, forman un complejo que queda retenido en el hidrogel y es incorporado a la estructura de sílice-alúmina, para proveer una actividad y estabilidad excepcionalmente e-

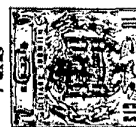
316943



levadas. La incorporación del flúor al hidrogel de sílice-
alúmina es importante ya que aparentemente trae consigo una
estructura más estable que la que se obtiene, por ejemplo,
con un catalizador convencional, impregnado y tratado con
5 fluoruro. El aumento de la actividad, si es que lo hay,
resultante del tratamiento convencional con fluoruro, de
níquel impregnado sobre un gel de sílice-alúmina preforma-
do, secado o calcinado, se pierde generalmente después de
solo unas pocas horas de uso, y eventualmente, la actividad
10 es más o menos la misma, o menor, que la de un catalizador
impregnado que no ha sido tratado. En cambio, la incorpora-
ción de flúor con el hidrogel de sílice-alúmina parece mejo-
rar la eficacia del componente hidrogenativo, y de la fun-
ción acídica o de craqueo. Parece que la presencia del flúor
15 en el hidrogel da como resultado una acción más recíproca
completa del ión metálico, por ejemplo del ión níquel, con
el hidrogel de sílice-alúmina, como consecuencia de lo cual
se obtiene en respuesta a la calcinación del hidrogel una es-
tructura del níquel-fluoro-sílice-alúmina altamente activa
20 y estable.

Como ya se ha dicho, el níquel y el flúor pueden ser
incorporados al hidrogel desde una solución común. Esto es
conveniente porque proporciona una absorción de níquel y de
flúor en el hidrogel, y un excelente catalizador. Preferen-
25 temente, la relación de flúor a níquel en la solución es del
orden de aproximadamente 2:1 a 5:1, y más preferentemente de
aproximadamente 2:1 a 4:1. Se prefiere la proporción mayor
ya que tiende a favorecer la formación del complejo $\text{NiF}^+(\text{H}_2\text{O})$
5 que parece ser altamente eficaz para la incorporación al
30 hidrogel. El pH de la solución es convenientemente del orden

316943



de aproximadamente 4 a 7, ya que un pH más elevado tiende a destruir el complejo $NiF^+(H_2O)_5$, y un pH más bajo reduce considerablemente la absorción en el hidrogel. Compuestos comunmente disponibles, tales como nitrato de cobalto, nitrato de hierro, nitrato de níquel o fluoruro amónico, pueden ser usados al preparar soluciones para la incorporación del metal o de los metales y del flúor al hidrogel. Se prefieren el fluoruro de níquel, el fluoruro de cobalto y/o el fluoruro de hierro.

10 Preferentemente se incorporan con el catalizador metales de transición, para comunicarle propiedades mejoradas. Por metales de transición se entienden aquellos metales que se distinguen de los metales que los preceden inmediatamente en la Tabla Periódica de los elementos, por la adición de un electrón a una órbita interior. Así, están incluidos los metales que tienen números atómicos de 21 a 25, 29 y 30, 39 a 46, y 57 a 78.

15 La cantidad del metal de transición empleada puede variar en una gama extensa. La actividad y estabilidad del catalizador de acuerdo con la presente invención se mejora convenientemente mediante la incorporación de cantidades menores, es decir aproximadamente un 0,1 al 5% en peso, de uno o más metales de transición, al hidrogel. De los metales de transición se prefieren el cromo, el tungsteno y / o el molibdeno.

20 Un catalizador sumamente preferido comprende un 0,1 al 14% en peso de níquel, un 0,1 al 5% en peso de tungsteno, y un 0,1 al 5% en peso de flúor, calculado sobre el catalizador calcinado. Todos estos elementos se incorporan al soporte en forma de hidrogel.



Es esto sorprendente, porque los catalizadores de níquel-tungsteno de la técnica anterior, que se preparan por impregnación de un gel calcinado, son generalmente más convenientes para hidrotratamiento que para hidrocraqueo, en el cual se prefieren catalizadores de níquel.

Convenientemente, la cantidad de tungsteno es notablemente menor, calculado sobre una base atómica, que la cantidad de níquel, por ejemplo menor que aproximadamente 0,5 y preferentemente menor que aproximadamente 0,2 la cantidad del níquel.

El o los metales de transición pueden ser incorporados al hidrogel separadamente del o de los metales del grupo del hierro o conjuntamente con estos. Así, un hidrogel de sílice-alúmina se puede hacer entrar en contacto con una solución acuosa que contiene uno de los metales, y luego con otra solución que contiene al otro metal, o con una sola solución que contiene ambos metales.

El presente catalizador es un metal fluoro-alumino-silicato amorfo, según lo indican varias técnicas analíticas. Por ejemplo, se determinó que un catalizador de níquel-fluoro-sílice-alúmina con iones intercambiados, calcinado a 500 hasta 550°C, es paramagnético, lo que indica que el níquel está presente en forma iónica. Empero, un examen de difracción de rayos X y de electrones reveló que el catalizador era amorfo sin indicio alguno de cristales de óxido de níquel. Además el catalizador con iones permutados es resistente a la sulfuración cuando es expuesto a un ambiente sulfuroso. Por ejemplo, un catalizador de níquel con iones permutados expuesto a 320°C a un gas que contiene sulfuro de hidrógeno y usado para hidrocraquear 30 volúmenes de hidrocarburos (por volu-

316943



1965

men de catalizador) conteniendo 43 ppm de S, contenía, según
fué determinado por examen con rayos X, poco o ningún sulfu-
ro de níquel. Ello indica que hay poco o ningún níquel que,
al menos en estas condiciones particulares, sea convertido
5 en cristales de sulfuro de níquel. El examen por difracción
de rayos X, de un catalizador de níquel impregnado, prepa-
rado por impregnación de sílice-alúmina (un 13% de alúmina)
con nitrato de níquel y calcinación a 500°C indica que este
catalizador contiene cristalitas grandes (aproximadamente
10 400 Å) de óxido de níquel. Cuando es expuesto a un ambiente
sulfuroso, el catalizador impregnado es sulfurado facilmen-
te ya que el óxido de níquel se convierte substancialmente
en sulfuro de níquel.

En comparación con un catalizador de níquel preparado
15 mediante otros métodos tales como la impregnación, la gran
actividad del presente catalizador permite emplear mayores
velocidades espaciales y/o menores temperaturas, para una con-
versión determinada, con una alimentación determinada, en un
procedimiento de hidrocrackeo. El uso de grandes velocidades
20 espaciales es conveniente porque permite reducir el tamaño
del reactor y la cantidad de catalizador en existencia, lo
que es importante desde el punto de vista del costo, parti-
cularmente en un procedimiento de hidrocrackeo a alta presión

Además. La mayor resistencia del presente catalizador
25 al envenenamiento por nitrógeno es conveniente porque permi-
te un procedimiento comercial práctico.

La invención se relaciona también con un procedimien-
to para el crackeo hidrogenativo de un aceite hidrocarbonado
en el cual dicho aceite se hace entrar en contacto, en pre-
30 sencia de hidrógeno, a temperatura y presión elevadas con un

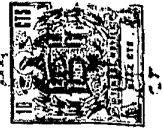


catalizador "con iones permitidos" preparado de la manera arriba descrita.

5 El aceite hidrocarbonado sometido al craqueo hidrogenativo es convenientemente un destilado que, preferentemente, hierve a una temperatura superior al intervalo de ebullición de la gasolina, y más preferentemente hierve en el intervalo de aproximadamente 232 a 510°C.

10 La mayoría de los gasóleos y aceites de ciclo, de alto punto de ebullición, que se prestan para la conversión por hidrocrqueo, tienen un alto contenido de compuestos de azufre y de nitrógeno. Por ejemplo, un gasoleo típico, craqueado catalíticamente, que hierve en el intervalo de 260-427°C, contiene del orden de 1-2% en peso de azufre y de 400-600 partes por millón de nitrógeno total. El procedimiento usual consiste en hidrotreatar estos gasóleos y aceites de ciclo para reducir su contenido de azufre y nitrógeno con catalizadores habituales de hidrotreamiento. 15 Empero, con un catalizador dado, la reducción depende de la intensidad de las condiciones de trabajo. Por ejemplo, en estudios de hidrogenación efectuados en una planta piloto a 371°C, una presión manométrica de 105 atmósferas y 20 moles de hidrógeno por mol de aceite, con un catalizador de níquel-molibdano sobre alúmina que tenía una buena actividad de desnitrificación, se necesitaba una velocidad espacial 20 de tan solo 0,4 para reducir el contenido total de nitrógeno del aceite craqueado catalíticamente a aproximadamente 25 partes por millón en peso, mientras que se necesitaba una velocidad espacial de 0,1 para reducir el contenido de nitrógeno a sólo 2 partes por millón en peso. La mayor intensidad requerida para reducir el nitrógeno al nivel inferior 30

316943



aumenta fuertemente el tamaño y el costo de una unidad de hidrotratamiento. Además, el consumo de hidrógeno para reducir el contenido total de nitrógeno a aproximadamente 25 partes ponderales por millón era sólo de aproximadamente 160 m³ por metro cúbico de aceite, en comparación con aproximadamente 230 m³ normales por metro cúbico de aceite al reducir el contenido total de nitrógeno a 2 partes por millón en peso. El mayor consumo de hidrógeno se debe principalmente a la hidrogenación de los aromáticos, a dicha mayor intensidad. En las subsiguientes operaciones de hidrocrackeo, el consumo de hidrógeno es mayor cuando el producto alimentado es un gasóleo menos hidrogenado que con el gasóleo fuertemente hidrogenado. Sin embargo, aún así el consumo total de hidrógeno en la combinación de hidrotratamiento e hidrocrackeo es, generalmente, menor cuando el hidrotratamiento es moderado que cuando éste es intenso. Es éste un factor importante, especialmente cuando el hidrocrackeo es casca y se necesitan instalaciones para generar hidrógeno.

El efecto de los compuestos de nitrógeno sobre el rendimiento del catalizador para hidrocrackeo depende en cierta medida del tipo de compuesto de nitrógeno y por tanto, naturalmente, de la naturaleza del producto alimentado. Por ejemplo, en una serie homóloga tal como piridina, quinolina y quinidina, el régimen de disminución de la actividad está relacionado con la relación de la basicidad del compuesto con respecto a la presión de vapor del compuesto. Por otro lado, incluso ciertos compuestos relativamente no básicos, tales como benzonitrilo, son potentes venenos. El mecanismo por el que se disminuye la actividad del catalizador se relaciona con el hecho de que la actividad del catalizador se ve afectada en proporción



cia del amoníaco, en lugar de disminuir continuamente. Por lo tanto, en general, el contenido de nitrógeno de un producto de alimentación ligero tal como un gasóleo ligero puede ser mayor que el de un producto de alimentación pesado, tal como un gasóleo pesado. Además el contenido de nitrógeno de un gasóleo de destilación directa puede ser algo mayor que el de un gasóleo de punto de ebullición similar, craqueado catalíticamente, ya que una porción de los compuestos de nitrógeno en el gasóleo de destilación directa parece ser inocuo o fácilmente convertida en formas menos perjudiciales. Así, aunque algunos productos de alimentación de contenido de nitrógeno bastante elevado pueden ser hidrocraqueados, se obtienen resultados mejores si el contenido total de nitrógeno se reduce a menos de aproximadamente 75, y preferentemente a menos de 50 partes por millón en peso.

Por estas razones es a menudo deseable someter el aceite hidrocarbonado destinado a ser hidrocraqueado, a un apropiado tratamiento previo, preferentemente un tratamiento de hidrogenación relativamente moderado, por ejemplo un tratamiento de hidrogenación catalítica con un catalizador de hidrogenación tal como cobalto o níquel y molibdeno sobre alúmina. Este tratamiento previo separa del aceite los constituyentes formadores de coque que tienden a depositarse sobre el catalizador, y reduce el contenido de impurezas tales como compuestos de azufre y/o nitrógeno que actúan como supresores del craqueo y/o se depositan sobre el catalizador.

Mediante el tratamiento previo el contenido de azufre del aceite hidrocarbonado se reduce preferentemente a aproximadamente 0,1% en peso o menos, más preferentemente

316943



al 0,05% en peso o menos, y el contenido de nitrógeno residual preferentemente a menos de aproximadamente 75, y más preferentemente a menos de 50 partes por millón en peso.

De acuerdo con la invención, el craqueo hidrogenativo se realiza preferentemente a una temperatura del orden de aproximadamente 260°C hasta aproximadamente 454°C, una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 52,5 hasta aproximadamente 210 atmósferas manométricas, una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 10, preferentemente 0,5 a 5 litros de petróleo por hora por litro del catalizador, y una proporción de hidrógeno a petróleo de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50.

En condiciones normales, la presión total empleada en el procedimiento de craqueo hidrogenativo es preferentemente del orden de aproximadamente 70 hasta 210 atmósferas manométricas. Para una presión parcial dada del hidrógeno en la zona de reacción, la presión total dependerá de factores tales como la pureza del gas hidrógeno, la relación hidrógeno/petróleo y similares. Una presión parcial del hidrógeno demasiado baja tiende a acortar la vida útil del catalizador, mientras que una presión parcial demasiado elevada tiende a saturar los aromáticos, lo que resulta en un consumo excesivo de hidrógeno y la pérdida de índice de octano de la nafta producida.

En el procedimiento de craqueo hidrogenativo, el producto de alimentación se introduce en la zona de reacción como un líquido, vapor o fase mixta de líquido y vapor, según la temperatura, la presión y la cantidad de hidrógeno mezclada con el producto de alimentación, y el margen de



ebullición del producto de alimentación utilizado. El hidrocarburo alimentado, que puede incluir una alimentación de nueva aportación o reciclada, se introduce en la zona de reacción con un gran exceso de hidrógeno dado que el procedimiento de craqueo hidrogenativo está acompañado de un consumo harto elevado de hidrógeno, por lo común del orden de 89 a 356 m³ en condiciones normales de hidrógeno por metro cúbico del producto de alimentación total, convertido. Por lo general, si el exceso de hidrógeno se recupera, al menos en parte, del efluente de la zona de reacción y se recicla al reactor conjuntamente con hidrógeno de nueva aportación. No es necesario usar hidrógeno puro, ya que se puede emplear cualquier gas hidrogenado que sea principalmente hidrógeno. Particularmente conveniente es un gas rico en hidrógeno que contiene un 70 a 90% de hidrógeno, y que se obtiene de un procedimiento de reformación catalítica.

La invención es ilustrada adicionalmente por los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Se determinó la actividad y estabilidad de dos catalizadores que en el hidrocrqueo de un gasóleo hidrogenado, craqueado catalíticamente, conteniendo 2,2 ppm. de N y 43 ppm. de S. Se preparó un primer catalizador, agregando rápidamente una solución de aluminato sódico a una solución de silicato sódico, en proporciones relativas para proveer aproximadamente un 29% de alúmina en el gel secado y calcinado final. El pH de la solución se llevó a aproximadamente 7, por adición de H₂SO₄ diluido. Se formó un hidrogel. Se lavó con solución de NH₄NO₃ y agua, para eliminar sustancial

316943



mente todos los iones sodio. Con el hidrogel lavado se formó una suspensión en una solución de nitrato de níquel (para proveer aproximadamente un 4% en peso de Ni en el catalizador), luego se secó y calcinó en aire a 500-550°C.

5 Se preparó un segundo catalizador, impregnando sílice-alúmina decahada y granulada, (25% de Al_2O_3), con nitrato de níquel para proveer en el catalizador final un 4,9% en peso de níquel, calculado como metal. El catalizador impregnado se secó y se calcinó a 550°C.

10 Cada catalizador se ensayó por separado con una unidad de hidrocrackeo, a escala de laboratorio. Una corriente de hidrógeno se hizo pasar sobre el catalizador durante tres horas, mientras el catalizador se llevó hasta la temperatura de la reacción. En el caso del catalizador impregnado,
15 la corriente gaseosa incluía sulfuro de hidrógeno (10 H_2 /1 H_2S) para convertir el óxido de níquel en sulfuro de níquel, una forma que es conocida en la técnica como catalizador bueno para hidrocrackeo. El gasóleo alimentado se hidrocrackeó entonces a una presión manométrica de 105 atmósferas, a 340
20 °C, a razón de 4 litros de petróleo por hora por litro del catalizador y una relación molar del hidrógeno al petróleo de 10:1. Se determinó la actividad y la estabilidad de cada catalizador. La actividad corresponde a la conversión en nafta y productos de menor punto de ebullición durante un
25 tiempo de tres horas en el período del procedimiento. La estabilidad es el porcentaje de retención de la actividad después de 10 horas de trabajo, es decir, la actividad indicada después de 10 horas como porcentaje de la actividad después de una hora. La actividad y la estabilidad del primer catalizador (con iones permutados) eran de 69 y 54 respectiva-
30 mente.



mente, mientras que la actividad y la estabilidad del segundo catalizador (impregnado) eran de 31 y 60 respectivamente.

Ejemplo 2

5 El efecto del flúor sobre las propiedades y el rendimiento de un catalizador que comprende níquel incorporado en un hidrogel de sílice-alúmina queda demostrado por los siguientes experimentos. Se prepararon, de acuerdo con el primer método descrito en el ejemplo 1, catalizadores de níquel (aproximadamente un 4% en peso de Ni) con y sin fluoruro. Para incorporar el flúor al hidrogel de sílice-alumini-
10 nio, se agregó a la solución de aluminato sódico fluoruro sódico en cantidad adecuada para proveer en el catalizador final un 1,8% en peso de F. Se efectuaron ensayos a hidrocrackeo a escala de laboratorio, de la manera descrita en el ejemplo 1, y con el mismo producto de alimentación que en el ejemplo 1. El catalizador que no contenía fluoruro tenía una densidad de 0,82 g/ml, una actividad de 69 y una estabilidad de 54. El catalizador que contenía fluoruro tenía una
15 densidad de 0,91 g/ml, una actividad de 98 y una estabilidad de 65.
20

Ejemplo 3

Experimentos comparativos con un catalizador "con iones permutados" y catalizadores impregnados demuestran una
25 superioridad marcada de los catalizadores "con iones permutados" en la conversión de productos de alimentación con un contenido de nitrógeno relativamente elevado. Se preparó un catalizador de níquel de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que el flúor se incorporó al
30 hidrogel de sílice-alúmina por adición de fluoruro sódico

316943



a la solución de aluminato sódico antes de agregar ésta a la solución de silicato sódico. El catalizador, conteniendo aproximadamente un 3,7% en peso de Ni y un 1,8% en peso de F, se secó y calcinó a aproximadamente 593°C.

5 Se preparó un catalizador de níquel impregnado, por granulación de un catalizador de craqueo comercial, de sílice-alúmina (25% de Al_2O_3), usando como aglutinante ácido esteárico (2% en peso). El catalizador granulado se calcinó a 500°C para quemar el aglutinante antes de impregnarlo con una solución acuosa de nitrato de níquel. El catalizador im-
10 pregnado se secó y calcinó a 771°C. El catalizador final con- tenía un 5,5% en peso de níquel, calculado como metal.

Se preparó un catalizador de tungsteno-níquel impreg- nado, con sílice alúmina comercial (aproximadamente un 25%
15 de Al_2O_3). Gránulos extraídos de la sílice-alúmina se impreg- naron con una solución acuosa de nitrato de níquel, metatung- steno amónico y bifluoruro amónico, se secaron y calcinaron. El catalizador terminado contenía un 11,7% en peso de Ni, un 13,8% en peso de W y aproximadamente un 3,1% en peso de
20 F.

Los catalizadores impregnados y los catalizadores " con iones permutados" se ensayaron separadamente durante un tiempo prolongado, en el hidrocrqueo de un gasóleo mode- radamente hidrogenado, craqueado catalíticamente, que tenía
25 las siguientes propiedades:

	<u>Marcan de destilación, °C</u>
punto de ebullición inicial	182
5%	227
10%	295
30	213



	30%	323
	40%	331
	50%	340
	60%	347
5	70%	356
	80%	366
	86%	371
	azufre, partes por millón en peso	210
	nitrógeno total, partes por millón en peso	23

10 En el procedimiento de ensayo, el catalizador se introdujo en el recipiente de reacción y se calentó hasta la temperatura deseada de la reacción inicial durante un período de aproximadamente tres horas, mientras se hacía pasar por el reactor una corriente de gas hidrógeno. En el

15 caso de los catalizadores impregnados, el gas hidrógeno incluía sulfuro de hidrógeno ($10 \text{ H}_2 / 1 \text{ H}_2\text{S}$) para convertir el óxido de níquel en sulfuro de níquel. Gasóleo hidrogenado, craqueado catalíticamente, e hidrógeno se introdujeron continuamente en el reactor. La presión en el reactor se mantuvo a 105 atmósferas manométricas. La temperatura se ajustó según las necesidades para mantener la conversión en nafta y productos de menor punto de ebullición en un 60 hasta un 65% en peso.

20 Con el catalizador de níquel impregnado, la temperatura inicial para el gasóleo alimentado era de 310°C a una velocidad espacial de 1 litro de petróleo por hora por litro de catalizador, y una relación hidrógeno/petróleo de 40/1. En estas condiciones, el deterioro del catalizador era bastante rápido de modo que frecuentemente era necesario aumentar

30 la temperatura para aumentar la conversión a medida que pro-

316943



5
10
15
20
25
30

Presaba la operación. A medida que aumentaba la temperatura el deterioro del catalizador se acentuaba más todavía, y era difícil mantener la conversión que variaba entre un 55 y un 65%. Por lo tanto, después de sólo 120 horas de trabajo, tiempo durante el cual la temperatura se había elevado a 370°C, la velocidad espacial se redujo a 0,67 litros de petróleo por hora por litro de catalizador. Después de un breve intervalo de trabajo bastante constante, la actividad del catalizador empezó nuevamente a decrecer rápidamente. Habiendo llegado la temperatura a 385°C después de 190 horas de trabajo adicionales, la operación se terminó. La vida útil total del catalizador a una temperatura de reacción de 399°C era de sólo 450 horas, según se determinó por extrapolación del régimen de deterioro del catalizador sobre la base de una gráfica del tiempo en horas, en escala logarítmica, frente a la necesidad de temperatura.

Con el catalizador de níquel-tungsteno impregnado se mantuvo durante toda la operación una velocidad espacial de 0,67 litros de petróleo por hora por litro del catalizador, y una relación molar N_2 /petróleo de 15/1. El deterioro de este catalizador, aún a una velocidad espacial relativamente baja, era bastante rápida. A medida que subía la temperatura, el deterioro del catalizador se acentuaba. La necesidad de temperatura era de 369°C después de sólo 8,5 días, y de 395°C después de 25 días, cuando terminó la operación.

En cuanto al catalizador "con iones permutados", la temperatura inicial del gasóleo alimentado, a una velocidad espacial de 1 litro de petróleo por hora por litro de catalizador, era de aproximadamente 280°C. La necesidad de temperatura, marcadamente menor, para una conversión del 60 al



65% indica un catalizador más activo. La relación molar hidrógeno-petróleo se mantuvo en la zona de 15/1 - 20/1. El trabajo era relativamente constante, necesitándose sólo leves aumentos periódicos de la temperatura para mantener la conversión. Una necesidad de temperatura de sólo 360°C después de un trabajo de aproximadamente 1500 horas demuestra la excelente estabilidad del catalizador de níquel "con iones permutados".

Ejemplo 4

Se prepara un hidrogel de sílice-alúmina para catalizadores de acuerdo con la presente invención, diluyendo 376 g de silicato sódico (27,0% de SiO_2) hasta 2400 ml con agua destilada. La solución de silicato sódico se lleva a un pH de 9,0 con H_2SO_4 3 molar, y el gel que se forma se deja envejecer 10 minutos. Luego se agrega al gel con agitación rápida una solución de sulfato de aluminio consistente en 209 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en 1000 ml de agua. El pH de la solución se hace subir desde aproximadamente 3,0 hasta 5,0 por adición de NH_4OH 3 molar, para precipitar la alúmina. El gel de sílice alúmina resultante se filtra y se lava con agua acidulada (H_2SO_4 , pH 3), para eliminar los iones sodio, y con hidróxido amónico diluido para eliminar los iones sulfato.

Con el hidrogel lavado se forma una suspensión en solución acuosa conteniendo 30,0 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 10,3g de NH_4F , y se deja descansar durante 4 horas. El hidrogel se filtra, se lava con agua, se seca a 176°C, y se calcina a temperaturas hasta aproximadamente 593°C. El catalizador terminado contiene un 3,8% en peso de níquel y un 2,9% en peso de flúor.



Se prepara de manera similar otro catalizador, haciendo entrar en contacto un hidrogel lavado, con una solución conteniendo 30,0 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 10,3 g de NH_4F y 9,0 g de $(NH_4)_2W_{12}O_{41} \cdot 8H_2O$. El catalizador terminado contiene un 3,7% en peso de níquel, un 4,1% en peso de tungsteno, y un 2,6% en peso de flúor.

Estos catalizadores se emplearon en el hidrocrackeo de un gasóleo crackeado catalíticamente, de alto punto de ebullición, que se había hidrotratado. El petróleo hidrotratado tenía las siguientes propiedades:

	densidad KG/m^3	900
	azufre, porcentaje en peso	0,038
	nitrógeno, partes por millón en peso	23
	margen de destilación, $^{\circ}C$	
15	punto de ebullición inicial	500
	10%	612
	30%	650
	50%	679
	68,5%	700

El petróleo hidrotratado fué hidrocrackeado a una presión manométrica de 105 atmósferas, una relación molar H_2 /petróleo de 10/1, y una velocidad espacial de 0,67 litros de petróleo por hora por litro de catalizador. La temperatura se controló para mantener una conversión del 65% en volumen, en productos con un punto de ebullición inferior a $216^{\circ}C$.

El catalizador de níquel era menos activo y menos estable que el catalizador de tungsteno-níquel, según lo indicó la temperatura requerida para mantener la conversión. Después de aproximadamente 290 horas de trabajo, el catalizador de níquel necesitaba una temperatura de $349^{\circ}C$ mientras



que el catalizador de tungsteno-níquel necesitaba una temperatura de sólo 341°C. Además la actividad del catalizador de níquel disminuía constantemente, según lo indicó una necesidad de temperatura de 355°C después de 565 horas, y 362°C después de 740 horas de trabajo. En cambio, la actividad del catalizador de tungsteno-níquel era relativamente constante, y después de 565 horas se necesitaba una temperatura de sólo 342°C.

Ejemplo 5

Se preparó un catalizador de níquel, formando con un hidrogel de sílice-alúmina (aproximadamente un 20% de alúmina y substancialmente carente de iones sodio) una suspensión en una solución acuosa de nitrato de níquel y fluoruro de amonio, para incorporar al hidrogel iones níquel y fluoruro. Luego el hidrogel se lavó, secó y calcinó. El catalizador terminado contenía un 4,4% en peso de níquel y aproximadamente un 2,5 en peso de F.

Se preparó un catalizador de tungsteno, formando una suspensión de 1333 g de hidrogel de sílice-alúmina (aproximadamente un 25% en peso de alúmina y substancialmente carente de iones sodio) con 80,0ml de una solución que contenía 30,6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 6 g de NH_4HF_2 , seguida por desecación y calcinación. El catalizador terminado contenía un 8,5% en peso de W y un 1,8% en peso de F.

El material de alimentación usado en este ejemplo era un gasóleo pesado, craqueado catalíticamente, que tenía las siguientes propiedades:

densidad, kg/m^3	920
azufre, porcentaje en peso	1,35
nitrógeno, partes por millón en peso	516

316943-

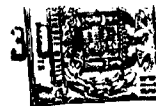


	margen de destilación, °C	
	punto de ebullición inicial	278
	10%	322
	30%	342
5	50%	354
	70%	368
	74,8%	371

El casóleo se deshidrató para proveer un producto de alimentación, del hidrocraqueo, conteniendo 200 partes por millón en peso de S y 0,5 partes por millón en peso de N. El petróleo hidrotratado fué hidrocraqueado a una presión atmosférica de 84 atmósferas manométricas, una relación molar H_2 /petróleo de 15/1, y una velocidad espacial de 0,67 litros de petróleo por hora por litro de catalizador, usando cada uno de los susodichos catalizadores. La temperatura se ajustó según las necesidades para proveer una conversión del 62% en peso en productos con un punto de ebullición inferior a 216°C. Con tal material de alimentación, de bajo contenido de nitrógeno, el catalizador de níquel era bien activo y estable. Se necesitaba una temperatura de sólo 305°C después de 250 horas de trabajo, cuando terminó la operación. La actividad del catalizador de tungsteno era considerablemente menor que la del catalizador de níquel, según lo indicó una necesidad de temperatura de 329°C después de 250 horas de trabajo, y a pesar del bajo contenido de nitrógeno del producto de alimentación, la actividad del catalizador de tungsteno disminuyó constantemente.

Ejemplo 6

Se preparó un catalizador coprecipitado, mezclando soluciones acuosas de silicato sódico, aluminato sódico y fluo-



ruro sódico y agregando luego a la mezcla una solución acuosa de nitrato de níquel a un régimen tal que toda la solución de nitrato de níquel se había agregado hasta el momento de la gelificación total de la solución. El pH de la
5 solución se llevó a 7 por adición de H_2SO_4 diluido. Luego el hidrogel se dejó enrojecer durante aproximadamente 5 minutos, y entonces se lavó con solución de nitrato amónico y agua para eliminar substancialmente todos los iones sodio. El hidrogel lavado se secó durante aproximadamente 15 horas
10 a $120^{\circ}C$, se trituroó, se dimensionó y se calcinó a $499^{\circ}C$ hasta $549^{\circ}C$ durante unas 4 horas. El catalizador final contenía aproximadamente un 3,6% en peso de níquel, calculado como metal y, aproximadamente un 1,8% en peso de F, con aproximadamente un 28% de alúmina en el soporte.

15 De manera similar se preparó un catalizador, pero en lugar de agregar la solución de nitrato de níquel mientras se formaba el hidrogel de sílice-alúmina, se formó una suspensión con el hidrogel en la solución de nitrato de níquel para incorporar, por intercambio iónico, el níquel al hidrogel.
20 El contenido de níquel del catalizador, con iones permutados, era de aproximadamente un 3,6% en peso. Luego el hidrogel, con iones permutados, se secó, trituroó y calcinó de la manera arriba descrita con respecto al catalizador coprecipitado. Los catalizadores de níquel con iones permutados y cogelificados se ensayaron entonces por separado en
25 una unidad de hidrocraqueo a escala de laboratorio, en condiciones idénticas. Una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno (relación molar H_2/H_2S , 10 = 10/1) se hizo pasar por sobre el catalizador durante tres horas, mientras el catalizador se llevó a la temperatura de la reacción. El hidrocra-
30

316943



106

queo se realizó con el producto de alimentación y en las condiciones descritas en el ejemplo 1. La actividad a la estabilidad del catalizador conprecipitado eran de 83 y 62 respectivamente, mientras que la actividad y la estabilidad del catalizador con iones permutados eran de 94 y 69, respectivamente. La densidad de $0,93 \text{ g/cm}^3$ del catalizador con iones permutados era un poco mayor que la densidad de $0,82 \text{ g/cm}^3$ del catalizador cogelificado.

Ejemplo 7

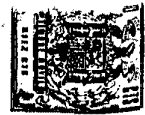
Se preparó un hidrogel de sílice-alúmina de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 4. Se incorporó flúor al hidrogel, formando con éste una suspensión en una solución de fluoruro amónico. Se preparó otro catalizador, formando una suspensión con un hidrogel en una solución que contenía iones níquel y fluoruro. Se preparó un tercer catalizador, impregnando un catalizador de craqueo, sílice-alúmina (aproximadamente un 13% de Al_2O_3), previamente calcinado, con una solución de fluoruro.

Estos catalizadores se usaron para hidrocraquear n-decano. Los resultados se consignan en la siguiente tabla I.

Tabla I

preparación del catalizador	impregnado, 1,5% F	hidrogel 2,4% F	hidrogel 4,4% Ni, aprox. 3%F
presión atm.manométricas	84	84	84
temperatura, °C	232	288	233
Velocidad espacial, litros de petróleo por hora por litro del catalizador	1,0	1,0	1,0
conversión, porcentaje en peso	1,6	3,9	90,5

Se ve, pues, que el flúor de por sí, incorporado al



hidrogel de sílice-alúmina resulta en una actividad poco mayor que la del flúor impregnado, a pesar de una temperatura mucho mayor. En cambio, la incorporación de níquel, un componente de hidrogenación, conjuntamente con el flúor al hidrogel, resulta en un catalizador altamente activo.

Ejemplo 8

Se preparó un hidrogel de sílice alúmina de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 4. Se formó una suspensión con aproximadamente 1600 g de hidrogel (con un contenido de sólidos del 8-10% aproximadamente en dos litros de una solución acuosa conteniendo 14 g de $NiF_2 \cdot 4H_2O$ y 7 g de NH_4F y teniendo un pH de 6,1. La absorción del níquel desde la solución por el hidrogel fué virtualmente completa. Cuando se usó una solución conteniendo solamente fluoruro de níquel (pH 5,8), la absorción de níquel fué de aproximadamente un 80-85%.

Ejemplo 9

En otra forma de realización de la invención se prepara un catalizador de cobalto, para hidrocrackeo, de una manera similar a la descrita en el ejemplo 3. Se forma una suspensión, en una solución de nitrato de cobalto, con un hidrogel de sílice-alúmina después de lavarlo con solución de nitrato amónico y agua para separar los iones sodio. Luego el hidrogel se filtra, lava, seca y calcina en aire a 593°C. El catalizador de cobalto es activo y bastante estable en el hidrocrackeo de gasóleo hidrogenado (que hierve en el margen de 282-343°C) a 343°C, 2 litros de petróleo por hora por litro del catalizador, una presión manométrica de 105 atmósferas y una relación molar hidrógeno/petróleo de 15/1.

316943



1094

Ejemplo 10

En otra forma de realización de la invención, se prepara un catalizador de hierro, para hidrocrackeo, de una manera similar a la descrita en el ejemplo 9, excepto que con el hidrogel de sílice-alúmina lavado se forma una suspensión en una solución de nitrato ferrico en lugar de nitrato de cobalto. El resultante catalizador de hierro es bastante denso. Su actividad y estabilidad son buenas en el hidrocrackeo de gasóleo pesado, hidrogenado, cuando catalíticamente.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América el 1 de Septiembre de 1.964, con el número 293.725 y en Gran Bretaña el 26 de Febrero de 1.965 con el número 8394/65, se acogen a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador conveniente para el crackeo hidrogenativo de un aceite hidrocarburado, caracterizado porque comprende hacer entrar en contacto un soporte de acción ácida, en forma de hidrogel con una solución de uno o más compuestos de níquel, cobalto y/o hierro, y calcinar dicho hidrogel muestro en contacto, siendo incorporado flúor al hidrogel antes de la calcinación.



2.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte de acción ácida comprende un 40 hasta un 90% en peso de dióxido de silicio y un 60 hasta un 10% en peso de óxido de aluminio.

3.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se usa un hidrogel substancialmente carente de sodio.

4.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque un 0,1 hasta un 14% en peso, calculado sobre el catalizador calcinado, de níquel, cobalto y/o hierro se incorpora al hidrogel.

5.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque un 0,1 hasta un 5% en peso, calculado sobre el catalizador calcinado, de flúor se incorpora al hidrogel.

6.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el flúor se incorpora al hidrogel a partir de una solución común de uno o más compuestos de flúor y uno o más compuestos de níquel, cobalto y/o hierro.

7.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidrogel se hace entrar en contacto con una solución al fluoruro de níquel, fluoruro de cobalto y/o fluoruro de hierro.

8.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado

316943



5 en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidrogel se hace entrar en contacto con una solución que comprende iones níquel y fluoruro, estando la relación entre la cantidad de iones níquel y la cantidad de iones fluoruro en la gama de 1:1 a 5:1.

9.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución que comprende iones níquel y fluoruro tiene un pH en la gama de 4 a 7.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque uno o más metales de transición se incorporan al hidrogel.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque un 0,1 hasta un 5% en peso, calculado sobre el catalizador calcinado, de uno o más metales de transición se incorpora al hidrogel.

20 12.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cromo, tungsteno y/o molibdeno se incorporan al hidrogel.

25 13.- Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque un 0,1 hasta un 14% en peso de níquel, un 0,1 hasta un 5% en peso de tungsteno y un 0,1 hasta un 5% en peso de flúor, calculado sobre el catalizador calcinado, se incorporan al hidrogel.

30 14.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador.

316943



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

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

5

Madrid,

P. A.

[Handwritten signature]
Alberto de Eizola
Por Poder.