

318802



318802

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATA-  
LYSE

RESIDENCIA: 4, Avenue de Bois Préau, RUEIL-MALMAISON

(Seine et Oise) FRANCIA.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN CATALI-  
ZADOR DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS".

Prioridad: Patente francesa n.° PV 993.485 del 31-10-64

MS.-

318802



1                    Se ha propuesto ya utilizar, en la conversión o el refinado  
de los hidrocarburos, catalizadores formados de sílice, de alúmina y  
de metales de los grupos VIII y eventualmente VI o de sus óxidos o -  
sulfuros. Estos catalizadores se han utilizado en reacciones tan di-  
5                    versas como, por ejemplo, la hidrodeshidrosulfuración, la hidrodeshidrogenación  
y la hidrodestilación destructiva ("hydrocracking") de los hi-  
drocarburos. Ahora bien, si bien estos catalizadores permiten conver-  
tir eficazmente las fracciones pesadas de hidrocarburos en fracciones  
ligeras tales como la gasolina, no se hallan en cambio adaptados a la  
10                    fabricación selectiva de gas-oil de índice Diesel elevado por "hydro-  
cracking" de estas mismas fracciones pesadas.

                    Se ha considerado generalmente que la actividad de estos  
catalizadores estaba ligada a la presencia de pequeños poros (paten-  
te de Estados Unidos de América No. 2.337.944 del 28 de diciembre de  
15                    1943).

                    Pues bien, se ha descubierto ahora que se pueden obtener  
catalizadores que presenten simultáneamente una duración de vida me-  
jorada, una buena resistencia mecánica y una mayor selectividad de -  
obtención de destilados medios (en particular gas-oil de índice Die-  
20                    sel elevado), cuando se hace uso de catalizadores conseguidos por in-  
corporación de elementos catalíticos del grupo VIII con o sin elemen-  
tos del grupo VI, a una mezcla de un sol de sílice, obtenido por neu-  
tralización de una solución acuosa de aluminato alcalino o de sal de  
aluminio, cuya concentración se determine de modo que la suspensión  
25                    obtenida contenga entre 40 y 80 g/litro de alúmina contada en  $Al_2O_3$ .  
Finalmente, se da forma al catalizador, se le seca y se le activa -  
por caldeo, en la forma usual.

                    Según una modalidad de realización preferente, los elementos  
catalíticos son introducidos en la mezcla del sol de sílice con el -  
30                    gel de alúmina bajo la forma de precursores sólidos.

318802

22



1 Se mantiene el pH en el curso de la neutralización de la -  
solución acuosa de aluminato alcalino o de sal de aluminio, entre 7,5  
y 11 y de preferencia entre 8,5 y 9,5.

5 La temperatura de precipitación de la alúmina es inferior  
a 80°C y de preferencia está comprendida entre 20 y 40°C.

Es esencial respetar las condiciones citadas de concentra-  
ción, de valor pH y de temperatura para la formación del gel de alú-  
mina.

10 Resulta ventajoso lavar con agua la suspensión de alúmina  
antes de ser mezclada a dicho sol de sílice.

El secado del catalizador se hace generalmente hacia 50 a  
200°C y la activación hacia 400 a 800°C.

15 Los catalizadores obtenidos del modo indicado poseen simul-  
táneamente una superficie específica elevada y un volumen macroporo-  
so importante. Estos catalizadores tienen, en efecto, después de la  
activación, un volumen poroso total superior a 0,6 cm<sup>3</sup>/gramo, compren-  
dido de preferencia entre 0,75 y 1,1 cm<sup>3</sup>/gramo con 40 a 70% de este  
volumen correspondiente a poros de diámetros iguales o superiores a  
20 0,05 micra, representando los poros de diámetros comprendidos entre  
0,05 y 1 micra por lo menos un 30% y de preferencia 40% por lo menos  
de este volumen total, y estando comprendido el peso de elementos ac-  
tivos del catalizador (metales, óxidos y/o sulfuros) entre 1 y 40%.  
La superficie específica es elevada, superior a 250 m<sup>2</sup>/g.

25 Como precursores, se utilizarán, por ejemplo, sales o com-  
plejos usuales de molibdeno, de tungsteno, de níquel, de cobalto y/o  
de hierro.

Los catalizadores preferidos contienen:

30 a) 2 a 8% de níquel (expresado en NiO), 5 a 40% de sílice y 52 a 93%  
de alúmina.

b) 2 a 8% de cobalto o níquel (expresado en CoO ó NiO), 10 a 30% de

318802



1 molibdeno (expresado en  $\text{MoO}_3$ ), 5 a 40% de sílice y 22 a 83% de alú-  
mina.

c) 2 a 8% de níquel (expresado en  $\text{NiO}$ ), 10 a 30% de tungsteno (expre-  
sado en  $\text{WO}_3$ ), 5 a 40% de sílice y 22 a 83% de alúmina.

5 Antes de su utilización, pueden presulfurarse estos cata-  
lizadores, por ejemplo por acción de una corriente gaseosa formada -  
por hidrógeno e hidrógeno sulfurado sobre los catalizadores puestos  
a una temperatura elevada, próxima a su temperatura de utilización.

10 Es sabido que las reacciones de conversión o refinado de  
los productos petroleros producen presiones generalmente compendi-  
das entre 50 y 200  $\text{kg/cm}^2$ , temperaturas de aproximadamente 340 a 450  
°C, velocidades espaciales comprendidas entre 0,1 y 6 volúmenes líqui-  
dos de carga por volumen de catalizador y por hora y cantidades de -  
hidrógeno gaseoso generalmente comprendidas entre 300 y 5000 litros  
15 por litro de carga líquida en las condiciones normales de temperatu-  
ra y de presión.

Para la fabricación de un excelente gas-oil para motores,  
es interesante, sin embargo, operar en dos etapas sucesivas, consti-  
tuyendo la primera un hidrotreamiento y la segunda un "hidrocracking"  
20 o hidro-destilación destructiva.

El reparto de poros de los catalizadores y los volúmenes  
porosos pueden determinarse mediante métodos clásicos. En particular,  
el volumen poroso total puede determinarse mediante un piónómetro de  
helio y un porosímetro de mercurio. La distribución porosa puede dar  
25 se por porosimetría por mercurio a alta presión y baja presión.

En los ejemplos que siguen, que se dan a título no limita-  
tivo, las velocidades espaciales y los caudales de hidrógeno se dan  
en las mismas unidades y condiciones que anteceden.

30

Ejemplo 1

Se utiliza, como recipiente de reacción, una vasija de vi-

318802<sub>22</sub>



1        drio de forma cónica, de 250 cm<sup>3</sup> provista de un pequeño agitador. En la parte baja estrecha, se hacen llegar en continuo, por dos tubos:

- una solución de nitrato de aluminio contentiva de una molécula gramo por litro, a razón de 780 cm<sup>3</sup> por hora,

5        - una solución de sosa de 10 moléculas gramo por litro.

La precipitación tiene lugar en la parte inferior del recipiente, donde el agitador asegura una homogeneización muy rápida de la mezcla. En la parte alta y abocardada del recipiente se sitúan los electrodos del pH-metro que han de controlar la regularidad de la neutralización. La solución de alúmina, después de cierto tiempo de permanencia en el recipiente de reacción, de 15 minutos por término medio, se vacía a un recipiente de depósito.

15        Se regula el volumen de sosa de modo que se fije el pH en 9 y la marcha de la operación es absolutamente regular: se recoge - aproximadamente 1 litro a la hora de suspensión.

- pH de precipitación, 9<sup>+</sup> 0,2;

- concentración de la suspensión, 40 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- temperatura de precipitación: 22°.

20        Se filtra 1,5 litro de suspensión por filtro a vacío. Se obtiene una torta de un grueso de 1 cm aproximadamente, que se lava sobre filtro para eliminar el nitrato de sodio; se utilizan para ello 7 litros de agua a la que se añade 0,2 g/l de una solución concentrada de amoníaco. La torta, una vez creada, contiene un 14% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

25        Se prepara por otra parte un sol de sílice tratando silicato de etilo con una solución de ácido nítrico, en las proporciones de 20 volúmenes de solución de ácido de 8% en peso, por 100 volúmenes de silicato, con fuerte agitación.

30        Se obtiene el catalizador por malaxado de 56 partes en peso (expresado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de la torta de gel de alúmina con 20 partes



318802

1 en peso (expresado en SiO<sub>2</sub>) del sol de sílice. Se incorpora a conti-  
nuación, siempre por malaxado, nitrato de níquel cristalizado, en pro-  
porciones correspondientes a 4 partes en peso de NiO, y molibdato de  
5 amonio, a razón de 20 partes en peso (expresado en MoO<sub>3</sub>).

Se deseca parcialmente el producto para hecarlo apto para  
la extrusión, se le da forma por extrusión, se seca a una temperatu-  
ra regularmente creciente hasta 150°C, y se calcina después en una -  
corriente de gas, a una temperatura creciente regularmente hasta apro-  
ximadamente 600°C, durante 2 horas.

10 El catalizador terminado presenta las características siguien-  
tes:

- Composición:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 56 % en peso
- 15 SiO<sub>2</sub> : 20 % en peso
- MoO<sub>3</sub> : 20 % en peso
- NiO : 4 % en peso

- Superficie específica 280 m<sup>2</sup>/g
- Volumen poroso total 1,02 cm<sup>3</sup>/g
- 20 - Volumen poroso de los poros de dimensión inferior  
a 0,05 micra 0,44 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso de los poros de dimensión compren-  
dida entre 0,05 y 1 micra 0,50 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso de los poros de dimensión superior  
25 a 1 micra 0,08 cm<sup>3</sup>/g.

Este catalizador se presulfura por acción de una mezcla -  
formada por un 2% en volumen de H<sub>2</sub>S y 98% en volumen de hidrógeno, a  
la temperatura de 350°C, durante 5 horas.

Ejemplo 2

30 Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepara  
un catalizador que presenta las características siguientes:

318802



1

- Composición:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 49 % en peso
- SiO<sub>2</sub> : 15 % en peso
- MoO<sub>3</sub> : 30 % en peso
- NiO : 6 % en peso

5

- Superficie específica 300 m<sup>2</sup>/g
- Volumen poroso total 0,8 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso (poros inferiores a 0,05micra) 0,24 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso (poros de 0,05 a 1 micra) 0,36 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso (poros superiores a 1 micra) 0,2 cm<sup>3</sup>/g

10

Se presulfura el catalizador, según indicado en el ejemplo 1, durante 7 horas.

Ejemplo 3

15

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepara un catalizador de las características siguientes:

- Composición:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 46% en peso
- SiO<sub>2</sub> 30% en peso
- MoO<sub>3</sub> 20% en peso
- NiO 4% en peso

20

- Superficie específica 300 m<sup>2</sup>/g
- Volumen poroso total 0,9 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso (poros inferiores a 0,05 micra) 0,36 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso (poros de 0,05 a 1 micra) 0,44 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso (poros superiores a 1 micra) 0,1 cm<sup>3</sup>/g

25

Este catalizador se presulfura como se indica en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

30

Se utiliza el catalizador presulfurado del ejemplo 1 en una operación de hidrorefinado de un destilado al vacío de Koweit -



1 que responde a las características siguientes:

- Destilación 330-650°C
- $d_4^{15}$  0,930
- S (% en peso) 2,86
- 5 - N (ppm en peso) 800
- Carbono Conradson (% en peso) 0,6

Las condiciones de reacción son las siguientes:

- presión total 100 kg/cm<sup>2</sup>
- temperatura 378°C
- 10 - velocidad (vol./vol./hora) 0,50
- volumen de hidrógeno (vol./vol de hidrocarburos) 1000

La conversión en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> es igual a 0,3%.

15 Se obtiene un efluente líquido de una densidad ( $d_4^{15}$ ) igual a 0,869 formado por:

- Fracción C<sub>3</sub> - 160°C 3,05 % en peso
- Fracción 160 - 330°C 16,25 % en peso
- Fracción superior a 330°C 80,70 % en peso

20 Esta última fracción contiene solamente 350 ppm de azufre y 20 ppm de nitrógeno.

La fracción 160 - 330°C constituye un buen carburante Diesel:  $d_4^{15}$ : 0,850,

índice Diesel : 45,

punto de fluidez : - 40°C

25 El catalizador fué utilizado durante 5000 horas, y regenerado después por combustión de los depósitos carbonosos. Después de regeneración y resulfuración según indicado en el ejemplo 1, volvió a adquirir sus funciones iniciales, que conservó durante aún más de 3000 horas.

30

Ejemplo 5



1

Este ejemplo ilustra, a título de comparación, el empleo de un catalizador de tipo conocido.

5

Este catalizador se prepara como el del ejemplo 1, sustituyéndose, sin embargo por un polvo de alúmina eta el gel de alúmina utilizado en el susodicho ejemplo. El catalizador así pre-parado responde a las características siguientes:

10

- Superficie específica 278 m<sup>2</sup>/g
- Volumen poroso total 0,36 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso de los poros de dimensión inferior a 0,05 micra 0,25 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso de los poros de dimensión de 0,05 a 1 micra 0,07 cm<sup>3</sup>/g
- Volumen poroso de los poros de dimenxió n superior a 1 micra 0,04 cm<sup>3</sup>/g

15

Este catalizador se presulfura en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

Se utiliza este catalizador en las condiciones descritas en el ejemplo 4, y se obtiene un efluente líquido de una densidad -  $(d_4^{15})$  igual a 0,878:

20

- Fracción C<sub>3</sub> - 160°C 3% en peso
- Fracción 160 - 330°C 9,5% en peso
- Fracción superior a 330°C 87,5% en peso

Esta última fracción contiene además 42 ppm de nitrógeno y 750 ppm de azufre.

25

La conversión en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> es igual a 0,6%.

Se ve, pues, que la desnitrificación es considerablemente menos buena que en el ejemplo 4. Además, la duración de la vida - del catalizador no fue más que de 1800 horas.

30

Ejemplo 6

Se repite el ejemplo 4 en las condiciones siguientes:

318802

22



- 1 - presión total 120 kg/cm<sup>2</sup>
- temperatura 395°C
- velocidad (vol./vol./hora) 0,5
- 5 - volumen de hidrógeno (vol./vol. de hidro-  
carburos) 1000.

La conversión en hidrocarburos C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> alcanzó 0,3%.

Se obtuvo un efluente líquido constituido por:

- 10 - fracción C<sub>3</sub> - 160°C 8,4% en peso
- fracción 160 - 330°C 26,6% en peso
- fracción superior a 330°C 65 % en peso

El contenido en nitrógeno de esta última fracción es -  
igual a 0,5 ppm.

15 Se utilizó el catalizador durante 5000 horas, y se re-  
generó después por combustión de los depósitos carbonosos. Después -  
de regeneración y resulfuración, volvió a adquirir sus característi-  
cas iniciales, que conservó durante más de 3000 horas.

Ejemplo 7

La carga responde a las características siguientes:

- 20 - Destilación 350 - 600°C
- d<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,878
- S (% en peso) 0,45
- N (ppm en peso) 260
- Carbono Conradson 0,05%.

25 Utilizando el catalizador presulfurado del ejemplo 1  
y las condiciones operatorias del ejemplo 6, se obtuvo una conversión  
en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> igual a 0,32 % del peso de la carga. El efluente líquido  
tenía la composición siguiente:

- 30 - fracción C<sub>3</sub> - 160°C 10,4% en peso
- fracción 160 - 350°C 36,6% en peso
- fracción superior a 350°C 53% en peso.

El contenido en nitrógeno de esta última fracción

-<sup>11</sup>  
318802

22



1 es inferior a 0,1 ppm.

Ejemplo 8

El catalizador del ejemplo 1 se utiliza para tratar la -  
carga del ejemplo 7, en las condiciones siguientes:

5

- presión total	120 kg/cm <sup>2</sup>
- temperatura	400°C
- velocidad (vol./vol.(hora)	0,3
- volumen de hidrógeno (vol./vol. de hidro-carburos)	1000

Se obtuvieron los resultados siguientes:

10

- conversión en C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> : igual a 0,35% del peso de la carga	
- efluente líquido:	
- fracción C <sub>3</sub> - 160°C	19% en peso
- fracción 160 - 350°C	56% en peso
- fracción superior a 350°C	25% en peso.

15

El contenido en nitrógeno de esta última fracción es  
inferior a 0,1 ppm.

Ejemplo 9

20 El catalizador del ejemplo 2 se utiliza para tratar la  
carga descrita en el ejemplo 4, en las condiciones descritas en este  
mismo ejemplo.

La conversión en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> alcanzó 0,25%.

El producto líquido obtenido, de una densidad de 0,870,  
se compone de:

25

- fracción C <sub>3</sub> - 160°C	2% en peso
- fracción 160 - 330°C	12,9% en peso
- fracción superior a 330°C	81,1% en peso.

El contenido de nitrógeno de esta última fracción es  
igual a 23 ppm.

Ejemplo 10

30 Se refiere este ejemplo al empleo del catalizador pre-

318802

2



1 sulfurado del ejemplo 1 para el "hidrocracking" de una fracción que -  
 destila entre 330 y 610°C, obtenida por hidrotratamiento de un destila  
 do bajo vacío (400 - 650°C) de petróleo bruto. Esta fracción presenta  
 las características siguientes:

- 5 -  $d_4^{15}$  : 0,870,  
 - nitrógeno : 5 ppm.

Las condiciones de reacción son las siguientes:

- temperatura 380°C  
 - presión total 110 kg/cm<sup>2</sup>  
 10 - velocidad (vol./vol./hora) 0,5  
 - volumen de hidrógeno (vol./vol.  
 de hidrocarburos) 1000.

La conversión en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> es igual a 0,30%.

El producto líquido, de densidad igual a 0,825, está consti  
 15 tuído por:

- fracción C<sub>3</sub> - 160°C 11% en peso  
 - fracción 160 - 340°C 23% en peso  
 - fracción superior a 340°C 66% en peso.

La fracción 160 - 340°C constituye un excelente carburan

20 te "Diesel":

- índice "Diesel" 73  
 - punto de enturbamiento inferior a -30°C  
 - punto de congelación inferior a -63°C

Ejemplo 11

25 Se utiliza el catalizador del ejemplo 3 para tratar la  
 carga descrita en el ejemplo 10.

Las condiciones operatorias son las del ejemplo 10.

La conversión en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> es igual a 0,31%.

Se obtiene un efluente constituido por:

- 30 - fracción C<sub>3</sub> - 160°C 13% en peso  
 - fracción 160 - 340°C 27% en peso

318802 22



1 - fracción superior a 340°C 60% en peso.  
La fracción 160 - 340°C presenta las mismas características que la del ejemplo 10.

Ejemplo 12

5 El ejemplo 10 se repite modificando como sigue las condiciones de la reacción:

- temperatura 400°C
- presión total 120 kg/cm<sup>2</sup>
- velocidad 0,3
- 10 - volumen de hidrógeno inalterado

La conversión en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> permanece inferior a 0,35%.

Se obtiene:

- fracción C<sub>3</sub> - 160°C : 23,5% del peso de la carga
- fracción 160 - 340°C : 47,5% del peso de la carga
- 15 - fracción superior  
a 340°C : 29% del peso de la carga.

La fracción 160 - 340°C presenta un índice "Diesel" de 70 y un punto de enturbamiento inferior a -30°C.

20 En resumen la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un catalizador de conversión de hidrocarburos, caracterizado por el hecho de que se mezcla el producto de hidrólisis de un éster silíceo con un gel de alumina obtenido por neutralización, a un pH comprendido entre 7,5 y 11 y a una temperatura inferior a 80°C, de una solución acuosa de aluminato de metal alcalino o de sal de aluminio cuya concentración en aluminio, expresada en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está comprendida entre 40 y 80 g/litro; por el hecho de incorporarse elementos catalíticos del grupo VIII y eventualmente del grupo VI a la mezcla obtenida, y por el hecho de secar

25

30



27

# 318802

1

se y activarse por caldeo la composición resultante.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se mantiene el valor pH, en el curso de la neutralización, entre 8,5 y 9,5.

5

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de mantenerse la temperatura en el curso de la neutralización, entre 20 y 40°C.

10

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de lavarse con agua el gel de alúmina antes de mezclarlo al producto de hidrólisis del éster silícico.

15

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de secarse el catalizador a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C y por el hecho de activarse por caldeo el mismo a una temperatura comprendida entre 400 y 800°C.

20

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de utilizarse, para 5 a 40 partes en peso de producto de hidrólisis, expresadas en SiO<sub>2</sub>, de 22 a 83 partes en peso de alúmina, de 2 a 8 partes en peso de cobalto o níquel, expresadas en CoO ó NiO, y de 10 a 30 partes en peso de molibdeno, expresadas en MoO<sub>3</sub>.

25

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR DE CONVERSIÓN DE HIDROCARBUROS".

30

318802 27



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 Octubre, 1965

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5

(Fdo. Juan Pedraza)

10

15

20

25

30