

319337.

P. - 30.582

Case 1093



A 1965

319337

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 8 de noviembre de 1965, con el núm. 319.337

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

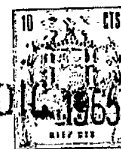
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE HIDROCARBUROS".-

Este invento se refiere a una composición de materia catalítica mejorada que se puede utilizar para la conversión de hidrocarburos, y particularmente a composiciones catalíticas que son útiles en reacciones de hidrocraqueo.

5 Más específicamente, el invento concierne a catalizadores que comprenden metales del grupo VIB de la tabla periódica, del grupo VIII de la tabla periódica, y mezclas de éstos, compuestos sobre un soporte sólido que ha sido preparado de una manera específica, y también a un procedimien-

319337

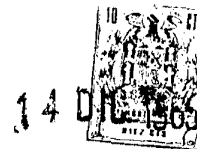
14



to para utilizar estos catalizadores para la conversión de hidrocarburos, especialmente para el hidrocraqueo de hidrocarburos.

5 "El hidrocraqueo", distinguido de la simple adición de hidrógeno a los enlaces insaturados entre los hidrocarburos, implica cambios definidos en la estructura, y puede ser designado como craqueo bajo condiciones de hidrogenación de manera que los productos de punto de ebullición -- más bajo de las reacciones de craqueo están sustancialmente más saturados que cuando no están presentes el hidrógeno o los materiales que suministran hidrógeno. Los procedimientos de hidrocraqueo (denominados algunas veces "hidrogenación destructiva") se emplean más comúnmente sobre carbones o aceites pesados residuales o aceites de destilación para la producción de rendimientos sustanciales de -- 10 productos saturados de bajo punto de ebullición y en cierta extensión de productos intermedios que son utilizables como combustibles domésticos, y también de fracciones más pesadas que encuentran utilización, y son apropiadas, como 15 lubricantes. Estos procesos de hidrocraqueo se pueden llevar a cabo sobre una base estrictamente térmica o en presencia de un catalizador. Se han empleado un número extremadamente grande de materiales como catalizadores, por -- ejemplo, los metales del grupo del hierro, incluyendo el -- 20 hierro, el níquel o el cobalto, y los óxidos y sulfuros -- del cromo, molibdeno y tungsteno que representan a los metales en la columna izquierda del grupo VI de la tabla periódica. Además, se han ensayado también numerosos catalizadores mixtos de metal y de óxido de metal, así como sa-- 25 les metálicas menos comunes.

319337



El hidrocraqueo, o disociación del enlace carbono-carbono, es relativamente importante para tratar gasolinas -- craqueadas, particularmente gasolina térmicamente craqueada, sola o en mezcla con gasolina de destilación atmosférica una. El craqueo controlado o selectivo es altamente deseable por el hecho de que dicho craqueo da como resultado un producto de características mejoradas antidetonantes. - En general, los productos de peso molecular menor poseen - mayores índices de octano, y así un producto final de gasolina de menor peso molecular medio tendrá usualmente un superior índice de octano. Además, durante la reacción de -- craqueo tiene lugar una nueva agrupación molecular que también da como resultado productos que tienen mejores características antidetonantes. El craqueo selectivo es también particularmente ventajoso cuando el material de carga de alimentación contiene componentes que hierven por encima - de 200° C aproximadamente, para convertir estos componentes en fracciones que hierven por debajo de 200° C aproximadamente. Así, el craqueo selectivo da como resultado, no solamente un producto de calidad mejorada, sino también un aumento en la cantidad del producto deseado.

Sin embargo, el craqueo debe ser selectivo y no debe dar como resultado la descomposición sustancial o completa de los hidrocarburos normalmente líquidos en hidrocarburos normalmente gaseosos. El craqueo selectivo deseado comprende generalmente la disociación de una molécula de hidrocarburo de mayor punto de ebullición en dos moléculas, de las cuales ambas son hidrocarburos normalmente líquidos. En una menor extensión comprende la retirada de grupos metilo, etilo y propilo que en presencia de hidrógeno, son -

319337



convertidos en metano, etano y propano. Sin embargo, se --
controla la retirada de estos radicales de manera que des-
de una molécula dada no se retira más de uno, o posiblemente
de más de dos, de tales radicales. Por ejemplo, en presen-
5 cia de hidrógeno, el decano puede ser reducido a dos molé-
culas de pentano, el heptano a hexano, el nonano a octano
o heptano, etc. Por otra parte, el craqueo incontrolado o
no selectivo da como resultado la descomposición de los hi-
drocarburos normalmente líquidos en hidrocarburos normal-
10 mente gaseosos, tal como por ejemplo por la desmetilación
continuada o prolongada del heptano normal para producir -
siete grupos metilo, los cuales son convertidos en metano,
en presencia de hidrógeno.

Otra objeción importante para el craqueo no selecti-
15 vo es el hecho de que este tipo de craqueo da como resul-
tado la formación más rápida de mayores cantidades de co-
que o de material carbonoso que se deposita sobre el cata-
lizador y disminuyen o destruyen su actividad para catali-
zar las reacciones deseadas. Esto a su vez da como resulta-
20 do ciclos o períodos más cortos de tratamiento, con la ne-
cesidad de una regeneración más frecuente del catalizador
por separación por combustión del producto carbonoso desde
aqué. Y si se hubiera destruido la actividad del cataliza-
dor, puede ser necesario parar la unidad para retirar el -
25 catalizador gastado y reemplazarlo con catalizador nuevo.

La bibliografía contiene muchos ejemplos de composi-
ciones de materia catalíticas propuestas para la conver-
sión de hidrocarburos y más específicamente para el hidro-
craqueo de hidrocarburos. Estos catalizadores comprenden -
30 usualmente un soporte de craqueo que tiene incorporado en

319337



él un componente metálico. Otros catalizadores comprenden -
un soporte de craqueo tal como una mezcla de sílice y alú-
mina que tiene incorporada en ella una arcilla activada, -
siendo su objeto preparar un catalizador de craqueo más --
5 económico. Sin embargo, los catalizadores de este tipo no
contienen un componente metálico de hidrogenación y de es-
ta manera no son útiles para el hidrocraqueo o hidrogena--
ción destructiva. La bibliografía describe también la uti-
lización de un catalizador de óxido refractario que tiene
10 propiedades ácidas que son activadas por la adición de un
metal de hidrogenación. Sin embargo, estos catalizadores -
han sido propuestos más bien para la isomerización que pa-
ra la hidrogenación destructiva o hidrocraqueo.

Otras referencias de la técnica anterior han ideado
15 también diversos métodos de preparación del catalizador, -
tales como por ejemplo utilizar un gel de x sílice que ha
sido polimerizado hasta un estado en el que es sólido y --
puede ser cortado en diversas formas tales como cubos, des-
pués de lo cual el gel de sílice sólido es impregnado con
20 sulfato de aluminio. El compuesto resultante es utilizado
entonces en la ulterior preparación de un catalizador que
puede ser utilizado para el hidrocraqueo. Sin embargo, tal
como se mostrará, los catalizadores de este tipo poseen --
una actividad de hidrocraqueo relativamente baja. Otro mé-
25 todo conocido de preparar un catalizador comprende prepa--
rar un soporte sólido por adición de un ácido a vidrio so-
luble antes de la impregnación con el componente metálico
de hidrogenación. El soporte que se utiliza en el método -
contiene usualmente aproximadamente 90% de sílice y sólo -
30 10% de alúmina.

319337

14



A diferencia de estos métodos de la técnica anterior para la preparación del catalizador, se ha descubierto que se puede preparar un catalizador de hidrocraqueo de una manera tal que posea una actividad de hidrocraqueo superior
5 a la de los preparados por los métodos conocidos.

Correspondientemente, el presente invento crea un -- procedimiento para la conversión de hidrocarburos, que comprende hidrogenar destructivamente dichos hidrocarburos a temperaturas y presiones elevadas y en contacto con un compuesto catalítico de al menos un metal seleccionado de los
10 grupos VI B y VIII de la tabla periódica, soportado sobre un compuesto de sílice y alúmina habiendo sido envejecida dicha sílice en forma de hidrogel durante un período de al menos media hora a un pH en el margen de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 antes de mezclarse o integrarse con dicha alúmina y estando presente en una proporción molar de
15 aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina.

De acuerdo con una realización preferida del invento, el catalizador comprende 0,4% en peso de paladio o platino
20 compuesto sobre un soporte de craqueo ácido sólido, que -- comprende una mezcla de sílice y alúmina en una proporción molar de aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina, habiendo sido envejecida la sílice, tal como se indica, antes de mezclarse con dicha alúmina.

25 Se encontrarán otros objetos y realizaciones en la nueva descripción detallada que sigue de este invento.

El procedimiento de hidrocraqueo del invento se aplica más ventajosamente a materiales de alimentación de petróleo del margen de ebullición de destilación medio y superior, tales como fracciones de queroseno, fracciones de
30



gas-oil, aceites lubricantes, las fracciones de cola de alto punto de ebullición recuperadas de los aparatos de fraccionamiento que acompañan a las operaciones de craqueo catalítico (citados como material de reciclación pesado), materiales de aceite combustible y otras fuentes de hidrocarburos que tienen una demanda depreciada en el mercado a causa de sus altos puntos de ebullición junto con la presencia de asfalto y residuos alquitranados que acompañan a estos materiales.

El componente metálico del catalizador comprende un metal seleccionado de los grupos VI B y VIII de la tabla periódica y mezclas de éstos, incluyendo dichos metales: cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, e iridio. Tal como se ha indicado, la base del catalizador que posee, cuando se mezcla con un componente de hidrogenación metálico, la mayor actividad relativa para el hidrocraqueo es tal que la proporción molar de sílice a alúmina es de aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina.

Se pretende que la expresión "aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina", tal como se utiliza aquí, incluya composiciones que contengan más de 4,5 y menos de 5,5 moles de sílice por mol de alúmina. En todos los casos la sílice debe haber sido envejecida en estado de hidrogel, tal como se ha indicado, antes de mezclarse con la alúmina.

Este compuesto de soporte que contiene aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina corresponde aproximadamente a 75% en peso de sílice y 25% en peso de alúmina. Con esta combinación, una molécula de alúmina (Al_2O_3)

319337



se combina con 5 moléculas de sílice (SiO_2) y produce una composición óptima en lo que se refiere a la actividad de hidrocraqueo. Si se utiliza un contenido en alúmina apreciablemente mayor, las propiedades de la alúmina tienden a predominar y las propiedades del compuesto se aproximan a las propiedades de la alúmina sola. Por otra parte, si el contenido en sílice es demasiado alto, el catalizador tendrá una tendencia a adquirir las propiedades inactivas de la sílice. Tal como se mostrará seguidamente con más detalle, la proporción antes mencionada de aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina produce un catalizador que posee una actividad óptima de hidrocraqueo.

Si la sílice y la alúmina son precipitadas conjuntamente, parece que la mayor parte de la alúmina queda oculta en una posición inactiva. Esta grave desventaja se evita si, de acuerdo con el presente invento, se deja envejecer la sílice en forma de hidrogel durante al menos media hora a un pH entre 3 y 8 antes de la adición de una sal de aluminio como fuente de alúmina. Se piensa que este envejecimiento permite al menos una polimerización parcial de la sílice antes de la adición de alúmina, de manera que al formar compuesto el soporte de craqueo ácido con el metal de hidrogenación que comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en los metales de los grupos VI B y VIII de la tabla periódica, el catalizador resultante posee una actividad relativa de hidrocraqueo que es muy superior a la de cualquiera de los catalizadores anteriormente conocidos.

El hidrogel de sílice puede ser preparado de cualquier manera apropiada. Un método consiste en mezclar vi-

319337



14 510.143

drio soluble en ácido mineral tal como ácido clorhídrico, -
ácido sulfúrico, etc., bajo condiciones adecuadas para pre-
cipitar un hidrogel de sílice. El hidrogel de sílice es de-
jado seguidamente envejecer, después que el pH ha sido ajus-
5 tado a un margen entre aproximadamente 3 y aproximadamente
8, durante un periodo de media hora aproximadamente o más, -
dejando de esta manera que la sílice se polimerice al menos
parcialmente. Aunque se especifica que el tiempo de enveje-
cimiento sea al menos de media hora, el periodo de tiempo -
10 durante el cual la sílice envejece a un pH dentro del mar-
gen entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8 estará entre
aproximadamente 1 y aproximadamente 5 horas, y todavía más
deseable entre 1 y 3 horas. Además, el pH preferido al que
es dejado envejecer el hidrogel de sílice está en la parte
15 inferior del margen entre 3 y aproximadamente 8 y estará --
usualmente dentro del margen de aproximadamente 3 y aproxima-
damente 5. Después del envejecimiento del gel de sílice, el
pH se aumenta seguidamente por la adición de una sustancia
básica tal como hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o -
20 similares, hasta la parte superior del margen antes mencio-
nado, usualmente a un margen entre aproximadamente 6,5 y --
aproximadamente 8. Después de ésto, la alúmina en forma de
una solución de una sal de aluminio tal como sulfato de alu-
minio, cloruro de aluminio, o nitrato de aluminio, es añadi-
25 da a aquél. El hidrogel de sílice y alúmina es precipitado
y sometido seguidamente a lavado, filtración, resuspensión,
secado por pulverización, granulación y calcinación.

El componente metálico activo del catalizador se mez-
cla seguidamente con el componente de craqueo, generalmente
30 en una cantidad entre aproximadamente 0,01%, y aproxima--

319337



mente 20% en peso del catalizador final (calculado como el metal). Los componentes metálicos particularmente deseables para ser incorporados en el catalizador comprenden platino paladio, níquel, molibdeno, o mezclas de éstos. El metal -
5 puede ser incorporado en el catalizador de cualquier manera apropiada. Un método consiste en componer el componente me tá l i c o con el componente de craqueo formando una solución acuosa del haluro del metal, tal como cloruro de platino, cloruro de paladio, bromuro de platino, bromuro de paladio,
10 nitrato de níquel, molibdato de amonio, o similares diluyendo nuevamente la solución y añadiendo seguidamente la solución diluída resultante al componente de craqueo en un secador con vapor de agua. En un método alternativo se pre pa ra una solución acuosa separada del haluro metálico u --
15 otra sal metálica y se añade a ésta hidróxido de amonio pa ra dar a la solución un pH dentro del margen entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10. Seguidamente esta solución es mezclada juntamente con el otro componente del catalizador. Se pueden emplear otras soluciones metálicas apropiadas, tales como soluciones coloidales o suspensiones
20 incluyendo los cianuros, hidróxidos, óxidos o sulfuros del metal deseado. En los casos en que estas soluciones no son solubles en agua a la temperatura utilizada, se pueden uti l i z ar otros disolventes apropiados tales como alcoholes o
25 éteres.

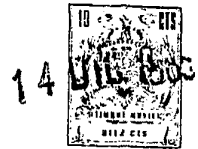
La concentración del componente a componentes metá l i c os, seleccionados del grupo IV B y/o del grupo VIII de la tabla periódica, variará de acuerdo con el componente o --
componentes particulares seleccionados, y con el procedi--
30 miento de conversión en el que se ha de utilizar. Cuando -

un metal del grupo IV B es el único componente metálico, -
estará presente preferiblemente en una cantidad entre apro-
ximadamente 3 y aproximadamente 10% en peso del cataliza-
dor. un metal del grupo VIII estará presente preferiblemen-
5 te en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,01 y
aproximadamente 10% en peso del catalizador.

El compuesto resultante, después que están presentes
en él todos los componentes del catalizador, es secado se-
guidamente durante un periodo que oscila entre aproxima-
10 mente 8 horas o más en un secador con vapor de agua y es -
oxidado seguidamente en una atmósfera oxidante tal como ai-
re u otro gas que contiene oxígeno a una temperatura dentro
del margen entre aproximadamente 590 y aproximadamente 925
2C, y preferiblemente dentro del margen entre aproxima-
15 mente 700 y aproximadamente 7602C, durante un periodo de -
tiempo que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamen-
te 8 horas o más. Después de esta oxidación a una tempera-
tura relativamente alta, el catalizador es reducido duran-
te un periodo que osila entre media hora y aproximadamente
20 1 hora a una temperatura dentro del margen entre aproxima-
damente 315 y aproximadamente 5402C, y preferiblemente a -
una temperatura de aproximadamente 4252C en presencia de -
hidrógeno. Se considera también dentro del alcance de este
invento el hecho de que el catalizador puede ser reducido
25 "in situ", es decir colocando el catalizador en el reactor
y sometiendo dicho catalizador a una purga con hidrógeno -
del sistema a una temperatura de aproximadamente 3152C, re-
duciendo de esta manera el catalizador.

Los catalizadores del presente invento son apropia-
30 dos, tal como se ha indicado, para su utilización en el hi

319337



drocraqueo de gasolina o fracciones de ésta así como en el hidrocraqueo de destilados medios y fracciones más pesadas del petróleo. Las operaciones exactas dependen en una gran extensión del carácter del material de carga así como de -
5 la actividad del catalizador que se utiliza. Hablando de - forma general, las condiciones del proceso de hidrocraqueo serán tales que si se lleva a cabo el proceso a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 260°C y aproximada-- mente 540°C, a una presión entre aproximadamente 3,4 y ---
10 aproximadamente 100 atmósferas o más y a velocidades espaciales horarias de líquido (definidas como el, peso de acei-- te por hora por unidad de peso de catalizador en la zona - de reacción) entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente - 20 o más. El hidrocraqueo se efectúa preferiblemente en --
15 presencia de hidrógeno que puede ser introducido a partir de una fuente exterior o puede ser reciclado desde el proceso. En el modo operativo preferido es producido y reci-- cla suficiente hidrógeno para que no sea necesaria una fuen-- te exterior de hidrógeno.

20 El proceso de hidrocraqueo que utiliza el cataliza-- dor del presente invento se puede llevar a cabo de cual--- quier manera apropiada y puede comprender una operación -- del tipo discontinuo o del tipo continuo. Cuando se utiliza una operación del tipo continuo, que es la forma prefe--
25 rida, el catalizador puede ser depositado como un lecho fi-- jo en una zona de reacción que es mantenida a las condicio-- nes deseadas de temperaturas y presión y los hidrocarburos a tratar son cargados continuamente en ésta y son hechos - pasar a través de dicho catalizador en circulación hacia -
30 arriba o hacia abajo. Otro tipo más de operación que se --



5 puede utilizar consiste en el tipo de procedimiento de le-
cho movable en el que los catalizadores y los hidrocarbu-
ros son hechos pasar en circulación concurrente o en con-
tracorriente a través de una zona de reacción. Alternativa
10 mente, el catalizador puede ser utilizado en un tipo de --
operación suspensoides en el que el catalizador y los hidro-
carburos son hechos pasar en forma de suspensión a través
de la zona de reacción. Los reaccionantes son retirados de
forma continua de la zona de reacción, son separados y son
15 sometidos normalmente a un nuevo tratamiento tal como la -
estabilización del producto para separar de él productos -
normalmente gaseosos y para obtener un producto final que
posee la velocidad deseada.

15 Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más aún
el invento.

Ejemplo 1:

Se prepararon una serie de soportes de catalizador
que contenían cantidades variables de sílice en proporción
con la alúmina. La cantidad de sílice en la base de sílice
20 y alúmina varió desde 37% a 88% con una disminución corres-
pondiente del contenido en alúmina desde 63% a 12%. En el
primer caso se preparó una base que contenía 37% de sílice
diluyendo 790 g de vidrio soluble (28% de SiO_2) con 1.580
 cm^3 de agua, después de la cual se añadió la solución, en
25 un periodo de 0,5 horas y con agitación continua, a 200 --
 cm^3 de una solución que contenía ácido clorhídrico (37%) -
más 400 cm^3 de agua. La solución resultante fué agitada du-
rante un periodo de 1,5 horas durante cuyo periodo de tiem-
po el sol se volvió muy viscoso, se añadieron 3,200 cm^3 de

319337

14 DIV. 1963



agua y la mezcla fué agitada durante un periodo adicional de 1 hora. El pH de la solución fue elevado a 7,2 por la adición de 1.500 cm³ de agua más 10 cm³ de hidróxido de amonio. Después de ésto, se añadieron 5.220 g de solución de sulfato de aluminio (peso específico 1,28, 24% de sulfato de aluminio), siendo el pH de la solución resultante de 3,2. Seguidamente el sol de sílice y alúmina fue añadido a una solución que contenía 1.560 cm³ de hidróxido de amonio (28%) más 1.560 cm³ de agua, siendo agitado el gel final durante 15 minutos adicionales. El gel fue filtrado, vuelto a suspender en 8 litros de agua, secado por pulverización, dejado libre de sales por lavado, configurado en píldoras y calcinado a 650°C.

Ejemplo 2:

Se preparó una base de catalizador de craqueo que contenía 54% de sílice diluyendo 1.160 g de vidrio soluble (28% de SiO₂) con 2,330 cm³ de agua, siendo añadida la solución durante un periodo de 0,5 horas a una solución que contenía 300 cm³ de ácido clorhídrico al 37% y 700 cm³ de agua. Después de ésto, se añadieron 32 g del vidrio soluble para ajustar el pH a 3,5 y el sol fue agitado seguidamente hasta que se volvió viscoso. Se añadieron 2.750 cm³ adicionales de agua al sol y la mezcla fue agitada durante 1 hora. El pH de la solución fue elevado a 7,0 por adición de una solución que contenía 10 cm³ de hidróxido de amonio al 28% en 6 litros de agua, y el sol fué agitado durante 1 hora. Después de esto, se añadieron 3.700 g de solución de sulfato de aluminio al 25% para disminuir el pH a 3,2. El pH fue ajustado nuevamente a 7,3 por la adición de 1.100 -



cm³ de agua. El gel fue agitado seguidamente durante 15 - minutos, filtrado, vuelto a suspender en agua, secado por pulverización, dejado libre de sales por lavado, configurado en píldoras y calcinado a 650°C.

5 Ejemplo 3

Se preparó una base de catalizador de craqueo de sílice y alúmina que contenía 64% de sílice diluyendo 1.375 g de vidrio soluble (28% de SiO₂) con 2.750 cm³ de agua y añadiendo la solución resultante, durante un periodo de -

10 0,5 horas, a una solución de 345 cm³ de ácido clorhídrico al 37% en 700 cm³ de agua. El pH final fue ajustado a 5,4 añadiendo 3 cm³ adicionales del ácido clorhídrico en 50 cm³ de agua, después de lo cual el sol fue agitado hasta que -

15 se volvió viscoso. Después de esto, se añadieron 2 l. de agua y la mezcla fue agitada durante 1 hora adicional. Se aumentó el pH a 7,0 por la adición de 6.030 cm³ de agua - que contenían 13 cm³ de hidróxido de amonio al 28% y el sol fué nuevamente agitado durante 1 hora adicional. Después -

20 de esto, se añadieron 2,920 g de solución de sulfato de aluminio al 24% y el sol de sílice y alúmina resultante -- fué agitado durante 15 minutos. Seguidamente el pH fué lle

vado al lado básico por la adición de una solución de 870 cm³ de hidróxido de amonio al 28% en 870 cm³ de agua, es--

tando acompañada la adición por una vigorosa agitación. --

25 El gel resultante fue filtrado y vuelto a suspender en 8 l. de agua, secado por pulverización, dejado libre de sales - por lavado, configurado en píldoras y calcinado a 650°C.

Ejemplo 4

Se preparó una base de catalizador de craqueo que -

319337

14 DI



5 contenía 75% de sílice diluyendo 400 cm³ de ácido clorhídrico al 37% con 800 cm³ de agua, después de lo cual se -- añadieron a la solución de ácido clorhídrico 1.610 g. de -- vidrio soluble (28% de SiO₂) y 3.229 cm³ de agua, con agi-
tación continua (0,5 horas). El pH de la solución fue ajus-
tado a 3,7 por la adición de 31 cm³ de vidrio soluble. El
sol fue agitado seguidamente hasta que se volvió viscoso,
añadiéndose seguidamente 3.800 cm³ de agua. El sol fue deja-
do envejecer a un pH de 3,7 mientras que se agitaba duran-
10 te un periodo de aproximadamente 1 horas. Se añadieron 6 l.
de agua que contenían 15 cm³ de hidróxido de amonio al 28%
para elevar el pH a 7,1 mientras se agitaba continuamente
la mezcla, continuándose seguidamente la agitación durante
1 hora adicional. La porción de alúmina del catalizador --
15 fue añadida en la forma de 2.020 g de solución de sulfato
de aluminio al 24%. El pH fue ajustado seguidamente a 7,9
añadiendo al sol de sílice y alúmina una solución de 640 -
cm³ de hidróxido de amonio en 640 cm³ de agua, estando ---
acompañada la adición por una vigorosa agitación. El gel -
20 resultante fue suspendido durante 15 minutos. filtrado, --
vuelto a suspender en 8 l. de agua, secado por pulveriza--
ción, dejado libre de sales por lavado, configurado en pí-
doras y calcinado a 650°C.

Ejemplo 5:

25 Se preparó una base de catalizador de craqueo de sí-
lice y alúmina que contenía 88% de sílice diluyendo 1.890
g de vidrio soluble (28% de SiO₂) con 3.780 cm³ de agua y
añadiendo la solución resultante a 475 cm³ de ácido clorhí-
drico al 37% en un litro de agua (0,5 horas). El pH final



del sol de sílice ácido fue ajustado a 3,5 añadiendo 25 -
cm³ más de vidrio soluble. El sol fue agitado hasta que se
volvió viscoso, después de lo cual se añadieron 6 litros -
de agua para diluir el sol, y se continuó la agitación du-
5 rante 1 hora adicional. Se añadieron entonces 2 litros de
agua que contenían 10 cm³ de hidróxido de amonio al 28%, -
para elevar el pH a 6,8, manteniéndose este pH con agita--
ción durante una hora. Se introdujo la porción de alúmina
de la base de catalizador añadiendo al sol 1.000 g de solu-
10 ción de sulfato de aluminio al 24% con un peso específico
de 1.28 siendo el pH del sol resultante de 3,4. Seguidamen-
te el pH fue ajustado a 7,8 añadiendo una solución de 334
cm³ de hidróxido de amonio al 28% a 300 cm³ de agua. El --
gel resultante fue seguidamente filtrado, vuelto a suspen-
15 der en 8 l. de agua, secado por pulverización, dejado li--
bre de sales por lavado, configurado en píldoras y calcina-
do a una temperatura de 650°C.

Ejemplo 6

Se prepararon los catalizadores de hidrocraqueo com-
20 poniendo paladio sobre las diversas bases de catalizador -
de craqueo de manera tal que la composición de materia ca-
talítica acabada contenía aproximadamente 0,4% en peso de
paladio.

La base de catalizador preparada de acuerdo con el -
25 Ejemplo 1 (150 cm³) fue impregnada con una solución de 1,0
g de cloruro de paladio disuelto en 150 cm³ de agua que --
contenían 5 cm³ de ácido clorhídrico al 37%, siendo diluí-
da la solución después de ésto hasta 225 cm³ con agua adi-
cional. La adición de la solución de paladio, a la base de

319337



catalizador tuvo lugar en un secador con vapor de agua giratorio. El catalizador secado fue oxidado seguidamente en un horno de mufla durante un periodo de 1 hora a 704^oC y fue designado como catalizador I.

5 La base de catalizador preparada de acuerdo con el -
Ejemplo 2 (69 g) fue impregnada con 115 cm³ de una solución
de paladio que contenía 0,0024 g de paladio por cm³, efect-
tuándose dicha impregnación en un secador con vapor de ---
agua giratorio. Después de la impregnación, el catalizador
10 secado fue oxidado en un horno de mufla a 704^oC durante un
periodo de 1 hora, siendo designado el producto acabado co
mo catalizador II.

15 La base de catalizador preparada de acuerdo con el -
Ejemplo 3 (150 g) fue impregnada añadiendo 225 cm³ de una
solución que contenía 1,0 g de cloruro de paladio y 5 cm³
de ácido clorhídrico al 37%, siendo añadida dicha solución
a la base de catalizador en un secador de vapor de agua gi
ratorio. La base de catalizador impregnada fue calcinada -
en un horno de mufla durante un periodo de 1 hora a 704^oC
20 y el producto acabado fue designado después de esto como -
catalizador III.

25 Se prepararon composiciones de materias catalíticas
acabadas designadas respectivamente como catalizador IV y
catalizador v, de una manera similar impregnando respecti
vamente 67 g y 87 g de las bases de catalizador prepara--
das de acuerdo con los ejemplos 4 y 5 con suficiente can-
tidad de solución de cloruro de paladio que contenía 0,00-
24g de paladio por cm³ para producir un catalizador final
que contenía 0,4% en peso de paladio, efectuándose dicha
30 impregnación en un secador con vapor de agua giratorio. Al



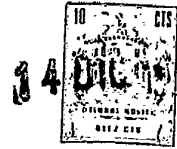
completarse la impregnación y el secado, los catalizadores secados fueron calcinados durante un periodo de 1 hora a 7042C en presencia de aire.

Ejemplo 7

5 Los catalizadores de hidrocrqueo acabados, que conte-
nían cada uno de ellos 0,4% de paladio en peso del soporte
fueron comparados con un catalizador que contenía 0,4% de
paladio compuesto sobre un soporte de sílice y alúmina de -
densidad normal. El soporte de sílice y alúmina del catali-
10 zador de referencia no fue preparado de una manera similar
a la indicada en los ejemplos 1 a 5 anteriores, es decir, -
dejando envejecer al hidrogel de sílice durante un periodo
de al menos 1 hora a un pH dentro del margen entre aproxi-
madamente 3 y aproximadamente 8, antes de componerlo con -
15 la alúmina.

En cada ensayo de evaluación se colocaron en un reac-
tor 100 cm³ del catalizador. Se trató un "aceite blanco" --
con un margen de punto de ebullición entre 371 y 4922C, ba-
jo las siguientes condiciones: Temperatura 3162C; presión -
20 102 atmósferas manométricas; velocidad espacial horaria del
líquido 1,2 y 4; 534 l. de gas hidrógeno de reciclación por
litro de carga líquida. El porcentaje del producto que se -
reparó por destilación a 3432C en una destilación normaliza-
da de 100 cm³ (véase el método de ensayo D 86-62 en el li-
25 bro de 1.964, de las normas ASTM, pag. 8, publicado por la -
American Society for Testing and Materials), para cada pe-
riodo de ensayo fue representada gráficamente en función de
la velocidad espacial. Se determinó la actividad relativa -
para el hidrocrqueo comparando la velocidad espacial requere

319337



rida para producir un producto del que el 60% se separa por
destilación a 343°C, con la velocidad espacial a la que el
catalizador de referencia logra el mismo objeto. Al catali-
zador de referencia considerado en el párrafo anterior se
5 le asignó una actividad relativa de hidrocrqueo de 100 con
fines de comparación.

La actividad relativa se calcula como

$$\frac{\text{Velocidad espacial para el catalizador de ensayo}}{\text{Velocidad espacial para el catalizador de referencia}} \times 100$$

10 Los resultados para los catalizadores I a V se indi-
can en la Tabla siguientes:

TABLA I

<u>Catalizador</u>	<u>% de SiO₂</u>	<u>Actividad relativa</u>
I	37	25
15 II	54	31
III	64	53
IV	75	147
V	88	108
20 Catalizador de referencia	75	100

Ejemplo 8

Se prepararon otros catalizadores para ilustrar más -
aún la necesidad de seguir un método de preparación de la -
base de catalizador de acuerdo con las operaciones antes --
25 mencionadas de (1) dejar envejecer el hidrogel de sílice du-
rante un periodo de al menos media hora a un pH crítico den-
tro del margen entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8,



(2) añadir la alúmina en la forma de una sal al sol de sílice envejecido y elevar el pH, (3) suspender el gel resultante, (4) filtrar y volver a suspender, y (5) secar por pulverización el gel, seguido por una calcinación. Por ejemplo, cuando se preparó una base de sílice y alúmina por secado en horno en lugar de por secado con pulverización, el compuesto catalítico acabado, después de la impregnación con paladio, dió resultados de hidrocraqueo considerablemente inferiores que los que dió el catalizador de referencia. Similarmente, las bases de catalizador que fueron preparadas por precipitación inversa, es decir, añadiendo un sol de sílice y alúmina a hidróxido de amonio, dieron también resultados inferiores cuando se utilizaron en una operación de hidrocraqueo.

Por ésto resulta fácilmente evidente que las bases de catalizador de craqueo que contienen 75% de sílice y 25% de alúmina (aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina) y que se preparan de acuerdo con el método indicado en la presente memoria, es decir, dejando al hidrogel de sílice polimerizarse al menos parcialmente por envejecimiento durante un periodo de al menos media hora a un pH dentro del margen entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8 antes de añadirle alúmina, seguido por elevación del pH y precipitación, después de lo cual la base es secada por pulverización antes de su calcinación, darán como resultado, después de la adición de un metal de hidrogenación, una composición de materia catalítica que muestra una mayor actividad relativa para el hidrocraqueo que las composiciones de materia catalítica en las que la base de craqueo contiene cantidades menores o mayores de sílice -

319337



en las que el catalizador no ha sido preparado de acuerdo con el presente invento.

Ejemplo 9

5 Bases de catalizador de craqueo de sílice y alúmina que contienen diversas cantidades de sílice, tales como --
37%, 54%, 64%, 75% y 88%, preparadas de acuerdo con los --
ejemplos 1 a 5 anteriores, pueden ser impregnadas con una
solución de cloruro de platino, estando presente el plati-
no en una cantidad tal que el catalizador acabado final --
10 contiene 0,4% en peso de platino basado sobre el soporte,
o una solución de nitrato de níquel que contiene suficien-
te níquel para que la solución de catalizador acabado con-
tenga 6% en peso de níquel, o una solución de nitrato de -
molibdeno que contiene suficiente molibdeno para que el ca-
15 talizador acabado contenga 6% en peso de molibdeno. Ensa-
yos comparativos utilizando un "aceite blanco" como mate-
rial de carga bajo condiciones de ensayo similares a las -
indicadas en el Ejemplo 7 anterior, demostrarán que los ca-
talizadores en los que la base o soporte de craqueo contie-
20 nen 75% de sílice y 25% de alúmina y que han sido prepara-
dos de acuerdo con el procedimiento del presente invento,
tienen una actividad relativa para el hidrocraqueo muy por
encima de las composiciones de materia catalíticas en las
que la base o soporte de craqueo contiene una cantidad me-
25 nor o mayor de sílice o en las que el catalizador no ha si-
do preparado de acuerdo con el método del presente inven-
to.

14 JUN 1963

319337

NOTA

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

5

12. - Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos, que comprende hidrogenar destructivamente dichos hidrocarburos a temperatura y presión elevados y en contacto con un compuesto catalítico que contiene al menos un metal seleccionado de los grupos VIB y VIII de la Tabla Periódica soportado sobre un compuesto de sílice y alúmina, habiendo sido dicha sílice envejecida en forma de hidrogel durante un periodo de al menos media hora a un pH en el margen de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 antes de ser mezclada con dicha alúmina y estando presente en una proporción molar de aproximadamente 5 moles de sílice por mol de alúmina.

10

15

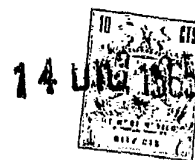
22. - El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los hidrocarburos son hidrogenados destructivamente en contacto con un compuesto catalítico soportado sobre un compuesto de sílice y alúmina, habiendo sido la sílice envejecida en forma de hidrogel durante un periodo de 1 a 5 horas antes de ser mezclada con la alúmina.

20

32. - El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la sílice ha sido envejecida inicialmente a un pH en el margen de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 y subsiguientemente a un pH en el margen de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 6,8, antes de ser mezclada con la alúmina.

25

319337



5 42. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los hidrocarburos son hidrogenados destructivamente en contacto con un compuesto que contiene de 0,01 a 20% en peso del metal seleccionado de los grupos VIB y VIII soportado sobre el compuesto de sílice y alúmina.

10 53. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con un compuesto que contiene de 3 a 10% en peso de un metal del Grupo VIB soportado sobre el compuesto de sílice y alúmina.

15 62. - El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con un compuesto que contiene aproximadamente 6% en peso de molibdeno soportado sobre el compuesto de sílice y alúmina.

20 72. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con un compuesto que contiene de 0,01 a 10% en peso de un metal del Grupo VIII soportado sobre el compuesto de sílice y alúmina.

25 82. - El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con un compuesto que contiene aproximadamente 0,4% en peso de paladio soportado sobre el compuesto de sílice y alúmina.

30 92. - El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con un compuesto que contiene aproximadamente 0,4% en peso de platino soportado sobre el compuesto de sílice

14 U 121963
SIN S 01

319337

y alúmina.

102. - El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con un compuesto que contiene aproximadamente 5% en peso de níquel soportado sobre el compuesto de sílice y alúmina.

112. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con el compuesto catalítico en presencia de hidrógeno reciclado.

122. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que el hidrocarburo es hidrogenado destructivamente en contacto con el compuesto catalítico a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 260°C a 540°C., a una presión dentro del margen de aproximadamente 3,4 a 100 atmósferas y a una velocidad horaria en peso dentro del margen de 0,5 a 20.

132. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se hidrogenan destructivamente hidrocarburos de petróleo que hierven al menos parcialmente por encima de 200°C., en contacto con el compuesto catalítico.

142. - El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que se hidrogenan destructivamente hidrocarburos de petróleo que hierven en el margen de la gasolina, en contacto con el compuesto catalítico.

152. - Mejoras introducidas en la preparación de catalizadores adecuados para el hidrocraqueo de hidrocarburos por contacto con ellos a presión y temperatura elevadas y en presencia de hidrógeno, caracterizadas porque los

319337



mismos comprenden un compuesto que contiene al menos un -
metal seleccionado de los Grupos VIB y VIII de la Tabla -
periódica soportado sobre un compuesto de sílice y alúmi-
na, habiendo sido dicha sílice envejecida en forma de hi-
5 drogél durante un período de al menos media hora a un pH
en el margen de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 an-
tes de ser mezclada con dicha alúmina y estando presente
en una proporción molar de aproximadamente 5 moles de sí-
lice por mol de alúmina.

10 162. - Mejoras según la reivindicación 15, caracte-
rizadas porque la sílice ha sido envejecida en forma de -
hidrogél durante un período de 1 a 5 horas antes de ser -
mezclada con la alúmina.

15 172. - Mejoras según las reivindicaciones 15 o 16,
caracterizadas porque la sílice ha sido envejecida en ---
forma de hidrogél inicialmente a un pH en el margen de --
aproximadamente 3 a aproximadamente 5 y después a un pH -
en el margen de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,
antes de ser mezclada con la alúmina.

20 182. - Un procedimiento para la conversión de hidro-
carburos.

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

319337



La presente Memoria consta de veintisiete hojas, es
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 DIC. 1965

P.A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder.

MOR/. 11/65