

29



321178

29 ENE 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 27 de Diciembre de 1.965, con el N° 321.178

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue y Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE SULFURACION PRELIMINAR DE UN CATALIZADOR DE HIDROCRACKING"

Este invento se refiere a catalizadores de hidrocracking compuestos que contienen tungsteno y especialmente activados, y a su preparación, y al hidrocrackin de aceites hidrocarbonados destilados de bajo contenido en nitrógeno en presencia de dichos catalizadores activados.

El hidrocracking de aceites de petróleo, aceites de esquistos y de destilados de carbón hidrogenado que tienen contenidos en nitrógeno relativamente altos, se ha llevado a cabo anteriormente en condiciones relativamente severas, es decir, a temperaturas de 400°C o mas y a presiones de hidrógeno de 200

321178

29 EN



atmósferas o mas, utilizando una variedad de catalizadores, con resultados similares en lo que se refiere a la conversión, a la selectividad del producto y al envejecimiento del catalizador. Muchos de estos catalizadores se ha encontrado que dan resultados sustancialmente equivalentes bajo estas condiciones severas a causa de que la gran cantidad de nitrógeno en la alimentación envenena un número relativamente grande de los puntos activos sobre los catalizadores más activos y enmascara efectivamente algunas de las diferencias que normalmente distinguirían a estos catalizadores entre sí. Los resultados totales obtenidos en estos casos son atribuibles en parte al efecto catalítico de los catalizadores parcialmente desactivados, pero también en parte significativa al efecto no catalítico de las condiciones del proceso relativamente severas.

Más recientemente, se ha propuesto hidrocarckizar aceites de petróleo de bajo contenido en nitrógeno a condiciones relativamente suaves, es decir, a presiones de hidrógeno que no pasan de 140 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos y a temperaturas dentro del margen de aproximadamente 316° a 399°C, efectuándose una parte significativa del ciclo de producción a temperaturas por debajo de aproximadamente 343°C. Bajo estas condiciones relativamente suaves, la selección de los catalizadores ha resultado ser mucho más importante en lo que se refiere a la practicabilidad del procedimiento. A causa de la menor severidad de las condiciones empleadas y a causa del reducido envenenamiento con el nitrógeno, los resultados totales obtenidos en estos casos reflejan mucho más la actividad del catalizador que lo reflejaban con alimentaciones con



alto contenido en nitrógeno y condiciones de trabajo más severas. Como consecuencia, se requieren catalizadores más activos cuando se hidrocrackizan alimentaciones de bajo contenido en nitrógeno en condiciones relativamente suaves.

El presente invento se refiere a la activación de catalizadores de hidrocracking de tungsteno de una manera tal que acrecienta grandemente su actividad y efectividad general para los fines de hidrocrackizar aceites hidrocarbonados de bajo contenido en nitrógeno. Se ha encontrado que se pueden obtener catalizadores de sulfuro de tungsteno de actividad y selectividad grandemente mejoradas y que muestran velocidades relativamente bajas de desactivación para los fines de hidrocrackizar materiales de alimentación de aceites hidrocarbonados que tienen bajos contenidos en nitrógeno, por utilización de las técnicas especiales de sulfuración de este invento. Así, se ha encontrado que se obtienen catalizadores mejorados de sulfuro de tungsteno poniendo en contacto óxido de tungsteno que había sido compuesto con un soporte de crackización silíceo ácido y activo tal como un catalizador de cracking de alúmina y sílice, con gas hidrógeno que contiene una proporción secundaria de un agente de sulfuración a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 149 a 482°C, particularmente entre 204 y 427°C, a una presión elevada de al menos aproximadamente 7 kg por cm² manométricos, particularmente dentro del margen de aproximadamente 7 a 70 kg por cm² manométricos, y especialmente entre aproximadamente 14 y 42 kg por cm² manométricos, durante un período eficaz para convertir al menos una proporción sustancial del tungsteno a una forma sul

321178

29



furada. El sulfuro de hidrógeno es un ejemplo de un agente de sulfuración preferido, pero se pueden utilizar otros materiales equivalentes que contengan azufre divalente.

Los catalizadores activados tal como se describe anteriormente están adaptados especialmente para su utilización en el hidrocracking de aceites hidrocarbonados con un bajo contenido en nitrógeno por debajo de aproximadamente 15 partes por millón y preferiblemente por debajo de aproximadamente 1 parte por millón, particularmente cuando dicho hidrocracking se lleva a cabo a temperaturas dentro del margen de aproximadamente 316° a 399°C y a presiones parciales de hidrógeno dentro del margen de aproximadamente 52,5 a 140 kg por cm² manométricos y a velocidades espaciales horarias de líquido dentro del margen de aproximadamente 0,5 y 8, preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 volúmenes de líquido de aceite por volumen de catalizador por hora. Sin embargo, el invento no está limitado a la utilización de dichas condiciones. El presente invento incluye el método anteriormente descrito de activar los catalizadores compuestos de hidrocracking, los catalizadores activados obtenidos con aquel, así como los métodos de hidrocrackizar aceites hidrocarbonados con un bajo contenido en nitrógeno en presencia de dichos catalizadores.

Aunque no se piensa estar ligado a ninguna consideración teórica particular, se supone que la actividad de sulfuración mejorada de los catalizadores de tungsteno sulfurado de este invento puede resultar de la formación de catalizadores activos de tungsteno sulfurado que contienen oxígeno, posiblemente en la forma de un complejo con el soporte de cracking silíceo, que muestran un equi-



librio especialmente favorable entre la actividad de hidrocracking y la actividad de hidrogenación. Así, cuando la actividad de hidrocracking de un catalizador es significativamente mayor que su actividad para la hidrogenación

5 de fragmentos insaturados producidos por hidrocracking, resultarán una excesiva formación de coque y un rápido envejecimiento. Por otra parte, cuando la actividad de hidrocracking de un catalizador es relativamente baja en comparación con su actividad de hidrogenación, tendrá lugar poco hidrocracking, es decir, poca conversión en

10 componentes de punto de ebullición más bajo. La evidencia disponible sugiere grandemente la presencia de una forma de tungsteno sulfurado que contiene oxígeno que tiene un buen equilibrio entre las actividades de hidrocracking y

15 de hidrogenación. Un excelente equilibrio entre las actividades de hidrocracking y de hidrogenación está indicado por la baja velocidad de desactivación obtenida para los catalizadores de este invento, y por el grado de conversión relativamente alto en materiales de punto de ebullición más bajo. La presencia de una forma sulfurada de tungsteno está indicada por el hecho de que se sabe que el trióxido de tungsteno, material de partida en el presente caso, tiene poca actividad tanto para la hidrogenación como para el hidrocracking de destilados de aceite hidrocarbonado de bajo contenido en nitrógeno en condiciones suaves.

25 Por otro lado, la presencia de oxígeno en el catalizador final está indicada por el hecho de que el contenido en aromáticos del producto de gasolina obtenido con los catalizadores de este invento es desusadamente alto. Esto es

30 significativo ya que se sabe que el sulfuro de tungsteno,

321178



como tal, tiene una actividad de hidrogenación muy alta, cuya actividad tiende a favorecer un contenido en aromáticos relativamente bajo en el producto de gasolina.

Tal como se indica anteriormente, el material

5 de partida utilizado en el procedimiento de activación mejorado de este invento comprende un componente de hidrogenación que consiste en trióxido de tungsteno compuesto con un soporte de cracking silíceo ácido y activo. Aunque el soporte debe estar presente, se puede utilizar cualquier

10 soporte de cracking ácido y activo. Por ejemplo, se pueden utilizar con buenos resultados catalizadores de cracking de sílice y alúmina sintéticos o semi-sintéticos. Un ejemplo específico de un soporte apropiado es el catalizador de

15 cracking de sílice y alúmina del grado Triple A que contiene 75% de sílice, vendido por American Cyanamide Company. Otros soportes de cracking apropiados son las sílice-alúminas caracterizadas por una preponderancia de poros de menos de 50 Angstroms en el volumen de poro, un contenido

20 en metal alcalino menor de 0,01% y que tienen una acidez superficial a 316°C mayor de 0,25 miliequivalentes de amoníaco por gramo, preparadas mezclando un sol de sílice recientemente preparado exento de impurezas catiónicas y que contiene menos del equivalente de 5% de sílice, con una solución acuosa de cationes de alúmina, y gelificando. Sin em-

25 bargo, se pueden utilizar otros soportes de cracking silíceos ácidos y activos. Por ejemplo, se pueden utilizar catalizadores de cracking Super Filtrol, arcillas activadas con ácido del tipo de la bentonita o de la montmorillonita, o plurigeles sintéticamente preparados de sílice o alúmina, sílice y magnesia, sílice-alúmina y magnesia, sílice

30



y óxido de circonio, sílice y óxido de titanio, sílice, alumina y óxido de circonio y similares. Se pueden utilizar también catalizadores de cracking zeolíticos cristalinos y sintéticos que tienen tamaños de poros sustancialmente uniformes. El componente silíceo del soporte puede constituir aproximadamente entre el 5 y el 90% de la composición total del soporte, estando constituido el resto de la composición de soporte por el componente o componentes adicionales de los tipos anteriormente indicados. Dicho de forma general, el soporte deberá tener un índice de actividad de cracking por encima de 35% y preferiblemente por encima de 45%. La expresión "índice de actividad de cracking" se utiliza en su sentido convencional para indicar la conversión en volumen % obtenida bajo condiciones normalizadas de ensayo. Las condiciones normalizadas de ensayo aquí indicadas con las del ensayo de actividad de cracking de Kellog, cuyas condiciones se describen en la patente U.S.A. 3.078.221. Los soportes de crackización cuya utilización está incluida por el presente invento son activados deseablemente en su actividad de cracking por la presencia de un halógeno tal como fluor o cloro en un nivel entre aproximadamente 1% y 8%.

El componente de hidrogenación de trióxido de tungsteno puede ser compuesto con el soporte de cracking de cualquier manera apropiada. Por ejemplo, el soporte de cracking puede ser impregnado con una sal de tungsteno soluble en agua tal como nitrato de tungsteno o metatungstato de amonio, después de lo cual el catalizador impregnado es secado o calcinado al aire o en otro gas que contiene oxígeno para formar trióxido de tungsteno. Alternativamente, el componente de tungsteno puede ser precipitado conjuntamente con el soporte de

321178



cracking silíceo sintéticamente preparado y calcinado en
aire o en otro gas que contiene oxígeno para formar trióxido
de tungsteno. Es importante que el componente de hidrogenación
de tungsteno esté presente en una forma totalmente
5 te oxidada antes de sulfurar de acuerdo con el presente in
vento ya que los catalizadores de tungsteno sulfurado pre-
parados a partir de tungsteno en otras formas, por ejemplo
trióxido de tungsteno previamente reducido, de acuerdo con
el método de activación de este invento, no producen resul-
10 tados equivalentes. El componente de tungsteno puede estar
presente en el catalizador compuesto en cualquier cantidad
suficiente para comunicarle actividad de hidrogenación. En
general, son satisfactorias cantidades dentro del margen de
aproximadamente 3 a 35%, calculadas como metales, en peso
15 del soporte, prefiriéndose cantidades entre aproximadamen-
te 8 y 20%.

De acuerdo con el presente invento, los cataliza-
dores compuestos de óxido de tungsteno son sulfurados uti-
lizando una mezcla que contiene principalmente hidrógeno o
20 un gas rico en hidrógeno en mezcla con una proporción secun
daria de un agente de sulfuración. El componente de hidró-
geno del gas de sulfuración no necesita ser puro y puede -
contener hasta 30% o más de otros gases, por ejemplo metano
u otros gases hidrocarbonados, de la clase y en las propor-
25 ciones que aparecen usualmente en el hidrógeno que se en -
cuentra disponible en las refinerías, por ejemplo hidrógeno
de reformador. La utilización de una proporción secundaria
del agente de sulfuración en el gas de sulfuración es impor-
tante para los fines de este invento, obteniéndose de esta
30 manera catalizadores que tienen actividades marcadamente su-



periores. El agente de sulfuración preferido es sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, se pueden utilizar otros agentes de sulfuración que contienen azufre en la forma divalente, por ejemplo tiofenoles, mercaptanos, sulfuros de alcohol, e incluso aceites hidrocarbonados que contienen azufre, por ejemplo aceites que tienen un contenido en azufre por encima de aproximadamente 0,2%. En la realidad, se puede utilizar azufre elemental como agente de sulfuración, aunque en este caso puede ser deseable también utilizar un agente de limpieza o lavado para separar el exceso de azufre elemental no combinado antes de la utilización de los catalizadores en una reacción de hidrocracking, para evitar una contaminación indebida de los productos. Dentro de los límites indicados, la proporción del agente de sulfuración en el gas hidrógeno puede variar dependiendo de la naturaleza del agente de sulfuración. Cuando el agente de sulfuración es sulfuro de hidrógeno, se prefiere que la concentración del sulfuro de hidrógeno esté dentro del margen de aproximadamente 1 a 30% en volumen de la mezcla de gas de sulfuración, y se obtienen resultados particularmente buenos cuando la concentración en sulfuro de hidrógeno está dentro del margen de aproximadamente 10 a 15%. Se pueden emplear otros agentes de sulfuración en proporciones equivalentes, es decir capaces de producir las proporciones anteriormente indicadas de sulfuro de hidrógeno.

La sulfuración del óxido de tungsteno se deberá llevar a cabo a temperaturas dentro del margen de aproximadamente 149 a 482°C, obteniéndose catalizadores especialmente activos dentro del margen de aproximadamente 204 a 427°C. Temperaturas de sulfuración por encima de aproximadamente -

321178

29



4829C pueden resultar acompañadas por una disminución de la actividad. Es también importante para los fines del presente invento que la sulfuración de los catalizadores compuestos de óxido de tungsteno se lleve a cabo a presión elevada, a saber por encima de 7 kg por cm² manométricos. Se pueden obtener buenos resultados con presiones dentro del margen de aproximadamente 14 a 70 kg por cm² manométricos, obteniéndose resultados sobresalientes a presiones de aproximadamente 17,5 a 45,5 kg por cm² manométricos. Similarmente, se han obtenido excelentes resultados por utilización de velocidades espaciales dentro del margen de aproximadamente 1.000 a 3.000 volúmenes de gas de sulfuración por volumen de catalizador por hora, pero se pueden utilizar velocidades espaciales mayores y menores. Por ejemplo, la mezcla de gas de sulfuración puede ser utilizada a la velocidad de 100 a 10.000 volúmenes de gas por volumen de catalizador por hora. Los catalizadores compuestos de óxido de tungsteno arriba indicados pueden ser activados con el gas de sulfuración arriba indicado durante cualquier período de tiempo suficiente para convertir una porción sustancial del óxido de tungsteno a la forma activa sulfurada que contiene oxígeno. El período óptimo de contacto del catalizador compuesto de óxido de tungsteno con la mezcla de gas de sulfuración dependerá en cierta extensión de las condiciones de sulfuración y de la naturaleza del agente de sulfuración, así como de la velocidad espacial, requiriéndose períodos de sulfuración relativamente más largos para condiciones menos severas y agentes de sulfuración menos activos. A título de ilustración, cuando se utiliza sulfuro de hidrógeno como agente de sulfuración en la proporción



de aproximadamente 10 a 15% de la mezcla de gas de sulfuración, se pueden obtener buenos resultados en tan poco tiempo como entre aproximadamente 15 minutos y media hora a temperaturas de sulfuración de aproximadamente 316° a 427°C, pero se prefiere llevar a cabo la sulfuración durante al menos una hora aproximadamente. Cuando se utilizan temperaturas más bajas y proporciones menores de agentes de sulfuración, se pueden requerir períodos de tiempo más largos. Normalmente, no será necesario llevar a cabo la sulfuración durante más de 24 horas aproximadamente, ya que no se obtendrán nuevas mejoras en la actividad del catalizador por utilización de períodos más de sulfuración.

Tal como se ha indicado anteriormente, los catalizadores compuestos que contienen tungsteno y activados de este invento son especialmente útiles en el hidrocraqueo de destilados de aceites hidrocarbonados que no contienen más de aproximadamente 15 partes por millón de nitrógeno, que contienen preferiblemente menos de 1 parte por millón de nitrógeno, y que hierven por encima de 204°C para producir productos de los cuales al menos el 40% hierve por debajo del punto de ebullición inicial del material de alimentación. Ejemplos de materiales de carga apropiados son aceites de horno, gas-oils vírgenes, y materiales combustibles catalíticamente crackizados que han sido hidrorefinados para reducir el contenido en nitrógeno a no más de 15 partes por millón de manera convencional, por ejemplo con un catalizador de cobalto-molibdeno, níquel-cobalto-molibdeno o de níquel-tungsteno sobre un soporte de alúmina o de sílice-alúmina a temperaturas de 260° a 427°C, presiones parciales de hidrógeno de 35 a 175 kg por cm² manomé -

321178²⁹



tricos, velocidades espaciales horarias de líquido de 0,2 a 10, y utilizando aproximadamente 71,2 a 356 m³ en condiciones normales de hidrógeno por cada 100 litros de aceite. Se obtienen resultados especialmente ventajosos cuando el hidrocracking de estos aceites de bajo contenido en nitrógeno se efectúa a condiciones relativamente suaves, por ejemplo dentro del margen de aproximadamente 316 a 399°C, consumiéndose una parte significativa del ciclo de producción a temperaturas por debajo de aproximadamente 343°C, a presiones parciales de hidrógeno dentro del margen de aproximadamente 52,5 a 140 kg por cm² manométricos, y a velocidades espaciales horarias de líquido dentro del margen de aproximadamente 0,5 a 8, preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 1 a 5 volúmenes de líquido de aceite por volumen de catalizador por hora.

La importancia de la presencia del trióxido de tungsteno en el catalizador compuesto antes de sulfurar ha sido demostrada experimentalmente por comparación de muestras separadas de un catalizador que contiene tungsteno sulfurado compuesto con un soporte de cracking ácido de sílice-alúmina que contiene 2% de fluor, en que se sulfuró una muestra con el tungsteno en un estado menos de totalmente oxidado. Cada muestra de catalizador contenía 19% de tungsteno originalmente en forma de trióxido de tungsteno. Sin embargo, una muestra del catalizador fue reducida previamente con hidrógeno durante 1 hora a 427°C antes de la activación por sulfuración. Ambas muestras de catalizador fueron sulfuradas seguidamente a 427°C y a 35 kg por cm² manométricos durante 1 hora con una mezcla de sulfuración que contenía 85% de hidrógeno y 15% de sulfuro de hidrógeno,



utilizando una velocidad espacial de 1.780 volúmenes de gas de sulfuración por volumen de catalizador por hora. Ambas muestras de catalizador fueron comparadas en cuanto a la actividad de hidrocracking con respecto al aceite de

5 horno catalíticamente crackizado fluido previamente tratado, que contenía menos de una parte por millón de nitrógeno a una temperatura de 316°C, una presión parcial de hidrógeno de 70 kg por cm² manométricos, a una velocidad

10 espacial horaria de líquido de un volumen de líquido de aceite por volumen de catalizador por hora, y utilizando una proporción de hidrógeno a aceite de 178 m³ en condiciones normales de hidrógeno por 100 litros de aceite. La actividad relativa de los catalizadores así ensayados se muestra por los resultados indicados en la siguiente ta-

15 bla:

T A B L A I

		<u>Conversión, % en volumen de material que hierve por debajo de 204°C</u>
20	Con reducción con hidrógeno antes de sulfurar	28
	Sin reducción con hidrógeno antes de sulfurar	88

De una comparación de los resultados indicados en la precedente tabla, resultará evidente que el catalizador compuesto de trióxido de tungsteno que había sido

25 sulfurado de acuerdo con el método de este invento era marcadamente más activo para hidrocrackizar un material de alimentación de bajo contenido en nitrógeno en condiciones

30 suaves de tratamiento que un catalizador compuesto de tungst

321178

28 EN



teno reducido que había sido sulfurado bajo las mismas condiciones. Este hecho, juntamente con el hecho de que se sabe que el trióxido de tungsteno como tal tiene poca actividad de hidrocracking para aceites hidrocarbóna
5 dos destilados de bajo contenido en nitrógeno a las condiciones suaves de hidrocracking utilizadas, es muy indicativo de la presencia de un complejo sulfurado que contiene oxígeno en los catalizadores de este invento.

La selectividad del método de activación aquí
10 descrito para catalizadores compuestos que contienen solo tungsteno como componente de hidrogenación, ha sido demostrada hidrocrackizando un aceite de horno catalíticamente crackizado previamente tratado, que contenía menos de 1 parte por millón de nitrógeno a 316°C, a una
15 presión parcial de hidrógeno de 70 kg por cm² manométricos, con una proporción de hidrógeno a aceite de 178 m³ en condiciones normales de H₂ por cada 100 litros de aceite, utilizando por una parte un catalizador de trióxido de tungsteno sulfurado, preparado de acuerdo con este invento,
20 soportado sobre un catalizador de cracking que contenía 75% de sílice, 25% de alúmina y 2% de fluor, y por otra parte, un catalizador de hidrocracking comercial sulfurado que contenía una combinación de tungsteno y otro componente de hidrogenación soportado sobre la misma base
25 de cracking. Cada uno de los catalizadores fue sulfurado con una mezcla de 85% de hidrógeno y 15% de sulfuro de hidrógeno, ambos de acuerdo con el método de este invento y también a las otras condiciones de temperatura y presión. Las actividades comparativas de estos catalizadores, así como los efectos de las variaciones de tempe-
30



raturas y presiones sobre el método de activación del catalizador de este invento están demostradas por los resultados indicados en la siguiente tabla;

T A B L A II

	Conversión, % en volumen de material que hierve - por debajo de 204°C			
5	Presión de sulfuración: Kg/cm ² manom. catalizador con 19% de W			
	0	17,5	35	52,5
	* LHSV = 1,0			
10	204°C	-	-	75
	316°C	42	-	87
	427°C	-	88	88
	538°C	-	-	37
15	Catalizador de hidrocracking comercial			
	LHSV = 2,0			
	316°C	59	61	-

LHSV = velocidad espacial horaria de líquido

20 Por comparación de los resultados obtenidos sulfurando el catalizador de trióxido de tungsteno a la presión atmosférica y a 17,5 kg/cm² manométricos, presión representativa del margen aquí descrito, se observará que la actividad del catalizador de óxido de tungsteno sulfurado

25 fué más que doblada por la utilización de la presión elevada. En contraste, una comparación de los resultados obtenidos con el catalizador de hidrocracking comercial cuando la sulfuración previa se llevó a cabo a la presión atmosférica y a la misma presión, muestra que no se obtuvo

30 una mejora significativa por utilización del procedimiento

321178

29



de activación aquí descrito con el catalizador comercial.
Por tanto, el procedimiento de activación aquí descrito no
es eficaz para mejorar la actividad de conversión de todos
los catalizadores que contienen tungsteno. La comparación
5 de los resultados obtenidos con el catalizador de tungste-
no sulfurando previamente a diversas temperaturas muestra,
que se obtienen catalizadores activos de actividad óptima
sulfurando previamente a temperaturas dentro del margen de
aproximadamente 149 a 482°C, y que se obtienen catalizado-
10 res de la máxima actividad cuando la sulfuración previa se
lleva a cabo dentro del margen de aproximadamente 316° y
427°C. La comparación de los resultados obtenidos sulfuran-
do el catalizador de óxido de tungsteno a diversas presio-
nes elevadas, muestra que se obtienen buenos resultados de
15 acuerdo con el invento sulfurando previamente dentro del -
margen de aproximadamente 7 a 70 kg/cm² manométricos, y que
se obtienen catalizadores de la máxima actividad a presio-
nes dentro del margen de aproximadamente 17,5 y 45,5 kg/cm²
manométricos.

20 La importancia de las proporciones relativamente
bajas del agente de sulfuración con respecto al gas hidróge-
no en la mezcla de gas de sulfuración utilizada en el pre-
sente invento, ha sido demostrada experimentalmente. Así,
un catalizador que contiene 19% de tungsteno en forma de
25 trióxido de tungsteno soportado sobre alúmina y sílice fué
sulfurado durante 1 hora a 316°C y a una presión de 12,25
kg/cm² manométricos, con una mezcla de 95% de sulfuro de
hidrógeno y 5% de hidrógeno. Este catalizador fué utiliza-
do entonces para hidrocrackizar la misma alimentación, bajo
30 las mismas condiciones empleadas en los ensayos mostrados



en la Tabla II. La conversión obtenida fue del 55% en volumen de la alimentación. En contraste, tal como se muestra en la Tabla II, cuando el mismo catalizador de partida - fue sulfurado en condiciones similares de temperatura y presión, pero utilizando una mezcla de gas de sulfuración de 85% de hidrógeno y 15% de sulfuro de hidrógeno, y después de ésto fue utilizado para hidrocrackizar el mismo material de alimentación bajo las mismas condiciones, se obtuvo una conversión de 88% en volumen de la alimentación. Así, la utilización de proporciones secundarias de agentes de sulfuración en la mezcla de gas de sulfuración de acuerdo con este invento, da como resultado catalizadores de actividad desusada.

El procedimiento de activación del catalizador, los catalizadores mejorados y el procedimiento de hidrocracking de este invento pueden ser comprendidos más aún con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos:

Ejemplo 1: Un aceite de horno fluido catalíticamente crackizado que había sido tratado previamente por hidrogenación para disminuir su contenido en nitrógeno a menos de 1 parte por millón de nitrógeno, fue hidrocrackizado a 343°C, a 84 kg/cm² manométricos de presión parcial de hidrógeno, y a una velocidad espacial horaria de líquido de 1,5 volúmenes de líquido de aceite por volumen de catalizador por hora, utilizando una proporción de hidrógeno a aceite de 178 m³ en condiciones normales de hidrógeno por 100 litros de aceite. El catalizador de hidrocracking era un catalizador de trióxido de tungsteno sulfurado que contenía 19% de tungsteno y 2% de fluor, compuesto con un soporte de -

321178

29 EN



cracking de sílice y alúmina que contenía 75% de sílice y 25% de alúmina, y que tenía un índice de actividad de - cracking de 70 en la escala Kellogg que había sido preparada sulfurando el componente de tungsteno mientras éste
5 estaba en la forma de trióxido de tungsteno con una mezcla de 15% de sulfuro de hidrógeno y 85% de nitrógeno durante 2 horas a 427°C y 35 kg/cm² manométricos, utilizando una velocidad espacial de 1.240 volúmenes de gas de sulfura - ción por volumen de catalizador por hora. La conversión
10 del material de alimentación en productos que hierven por debajo de 204°C fue del 70% durante el período de 10 a 20 horas, medida por una destilación según la norma ASTM D-86 sobre el producto líquido total. Después de 100 horas de trabajo a las condiciones anteriores, la conversión de -
15 los materiales de alimentación en productos que hervían por debajo de 38°C fue de 68%, lo que corresponde a una - disminución en la actividad con el envejecimiento de menos de 3%. Así, se puede alcanzar una larga vida del catalizador utilizando un catalizador de tungsteno soportado, sul
20 furado de acuerdo con las anteriores condiciones. Además, en el ensayo descrito solamente fueron hidrogenados el 52,5% en volumen de los compuestos aromáticos en el material de alimentación.

En contraste, el catalizador de hidrocracking co
25 mercial anteriormente citado, que había sido sulfurado previamente a 316°C y a la presión atmosférica utilizando una mezcla de 73% de hidrógeno y 27% de sulfuro de hidrógeno - durante 3 horas y a la velocidad espacial de 2.220 volúmenes de gas de sulfuración por volumen de catalizador por -
30 hora, resultó hidrogenar el 74,7% en volumen de los aromá-



5 ticos en el material de alimentación a aproximadamente el mismo nivel de conversión de hidrocracking. La más baja - actividad de saturación de aromáticos del catalizador de tungsteno sulfurado es ventajosa ya que da como resultado una gasolina de mayor índice de octano y un consumo más - bajo de hidrógeno.

10 La sobresaliente actividad de conversión de los catalizadores de óxido de tungsteno sulfurado aquí descritos se verifica solamente en unión con materiales de alimentación de bajo contenido en nitrógeno. Cuando se emplean - materiales de alimentación de alto contenido en nitrógeno que han sido sulfurados de acuerdo con el presente invento, no solamente no muestran las mismas características de alta actividad de conversión sino que en realidad pueden mostrar 15 una actividad de conversión incluso menor que los catalizadores que han sido sulfurados por otros métodos.

A título de ilustración de la acción conjunta arriba indicada, una muestra de un catalizador que contenía 19% de tungsteno en forma de trióxido y 2% de fluor compuesto 20 con un catalizador de cracking de sílice y alúmina comercial fué sulfurada durante 2 horas de acuerdo con este invento a 316°C y a una presión de 17,5 kg/cm² manométricos, con una mezcla de 85% de hidrógeno y 15% de sulfuro de hidrógeno, a una velocidad espacial de 2.660 m³ en condiciones normales de gas por m³ de catalizador por hora. Otra muestra del mismo 25 catalizador de partida fue sulfurada durante 1 hora 316°C y a la presión atmosférica con una mezcla de 92% de hidrógeno y 8% de sulfuro de hidrógeno, a una velocidad espacial de 2.660 m³ en condiciones normales por m³ de catalizador por - 30 hora. Cada uno de estos catalizadores fue utilizado seguida-

321178

29 E



mente para hidrocrackizar un aceite de horno fluido cata -
líticamente crackizado que contenía 360 partes por millón
de nitrógeno a una temperatura de 399°C, una presión par-
cial de hidrógeno de 122,5 kg/cm² manométricos, y una ve-
5 locidad espacial de 1,5 volúmenes de líquido de alimenta-
ción por volumen de catalizador por hora, utilizando una
proporción de hidrógeno a aceite de 178 m³ en condiciones
normales por 100 litros. Comparando los rendimientos en -
productos obtenidos en el margen de 10 a 30 horas, se en-
10 contró que solamente se obtuvo una conversión del 25% en
productos que hierven por debajo de 204°C con los catali-
zadores de este invento, mientras que se obtuvo una conver-
sión del 40% con el catalizador sulfurado de una manera di-
ferente. Por comparación con la desusadamente alta activi-
15 dad de conversión mostrada en la Tabla II para los catali-
zadores sulfurados de acuerdo con el presente invento en -
unión con materiales de alimentación de bajo contenido en
nitrógeno, se observará que la mejora en la actividad de
conversión para los catalizadores de óxido de tungsteno sul-
20 furado de este invento es peculiar para materiales de ali-
mentación de bajo contenido en nitrógeno.

Ejemplo 2: Otro aceite de horno fluido catalíticamente -
crackizado que había sido tratado previamente por hidroge-
nación para disminuir su contenido en nitrógeno a menos de
25 1 parte por millón, y que contenía 58% de aromáticos, fue
hidrocrackizada a 343°C, 70 kg/cm² manométricos de presión
parcial de hidrógeno a una velocidad espacial de 2,0 volu-
menes de líquido de aceite por volumen de catalizador por
hora, utilizando una proporción de hidrógeno a aceite de -

178 m³ en condiciones normales de hidrógeno por 100 litros de aceite. El catalizador de hidrocracking era un catalizador de trióxido de tungsteno sulfurado que contenía 19% de tungsteno y 2% de fluor, compuesto con un soporte de cracking de sílice y alúmina que contenía 65% de sílice y 35% de alúmina y que tenía un índice de actividad de cracking de 71% en la escala Kellogg, que había sido preparado sulfurando el componente de tungsteno mientras éste estaba en la forma de trióxido de tungsteno con una mezcla de 15% de sulfuro de hidrógeno y 85% de hidrógeno durante 2 horas a 427°C y 35 kg/cm² manométricos utilizando una velocidad espacial de 1.650 volúmenes de gas de sulfuración por volumen de catalizador por hora. A lo largo del ensayo, se añadieron al material de alimentación 1.500 partes por millón de azufre en forma de disulfuro de carbono para mantener al catalizador de tungsteno sulfurado en el estado sulfurado preferido. La conversión del material de alimentación en productos que hierven por debajo de 204°C fue del 65% durante el período de 10 a 20 horas medido por una destilación según la norma ASTM D-86 sobre los productos líquidos totales. El consumo de hidrógeno para este ensayo fue de 13 m³ en condiciones normales por cada 100 litros de alimentación de aceite, El producto de nafta que hierve entre 83° y 204°C contenía 44% de aromáticos, y después de la adición de 0,8 cm³ de plomo tetractilo por litro, tenía un índice de octano Research de 94,4 y un índice de octano Motor de 85,6. Así, los catalizadores de este invento muestran una actividad de saturación de aromáticos desusadamente baja con un consumo de hidrógeno correspondientemente bajo y un alto índice de octano del -

321178

29 E



producto de nafta.

Ejemplo 3: En otra realización de este invento, el mismo tipo de material de alimentación empleado en los ejemplos 1 y 2 fue hidrocrackizado a 399°C, 122,5 kg/cm² manométricos de presión parcial de hidrógeno, y a una velocidad espacial horaria de líquido de 4 volúmenes de líquido de aceite por volumen de catalizador por hora, y utilizando una proporción de hidrógeno a aceite de 178 m³ en condiciones normales de H₂ por cada 100 litros de aceite. Utilizando el catalizador de tungsteno especialmente sulfurado del ejemplo 1, la conversión durante el período de 10 a 20 horas fue del 85%. Después de 100 horas a las condiciones indicadas, la conversión había disminuido a solamente el 80%, una disminución de solamente 5%. Además, el hidrógeno había sido consumido en el proceso a la velocidad de solamente 18,07 m³ en condiciones normales por cada 100 litros de aceite y se obtuvo una fracción de nafta que contenía 36,5% en volumen de aromáticos y que tenía un índice de octano Research de 92,7, después de la adición de plomo tetraetilo en la proporción de 0,8 cm³ por litro.

En contraste, cuando el mismo material de carga fue hidrocrackizado bajo las mismas condiciones con el catalizador de hidrocracking comercial sulfurado arriba citado, la conversión después de 100 horas había disminuido en un 10%. Además, el consumo en hidrógeno con el catalizador comercial resultó ser de 27,32 m³ en condiciones normales por 100 litros de aceite, y el producto de nafta re-

sultó contener solamente 17,3% en volumen de aromáticos y tener un índice de octano Research de solamente 83,7, después de la adición de plomo tetraetilo en la proporción de 0,8 cm³ por litro.

- 5 Ejemplo 4: El catalizador de trióxido de tungsteno sulfurado descrito en el Ejemplo 1 fué sometido a un cierto número de ciclos de coquización y de regeneración. En todos los casos, el coque fue depositado sobre los catalizadores hidrocrackizando un aceite de horno FCC brevemente tratado
- 10 do que contenía menos de 1 parte por millón de nitrógeno a 399°C, 7 kg/cm² manométricos, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5 y una velocidad de hidrógeno de 178 m³ en condiciones normales por 100 litros durante 2 horas. Entonces el coque fué separado por combustión utilizando
- 15 do una mezcla de aire y nitrógeno a la presión atmosférica y regulando la mezcla de aire y nitrógeno para mantener una temperatura no por encima de 482°C en el lecho de catalizador. Los catalizadores fueron ensayados en cuanto a la actividad de hidrocracking después de cada nuevo ciclo. Después
- 20 de cuatro de tales ciclos, el catalizador del invento resultó haber perdido solo aproximadamente el 14% de su actividad de conversión en las mismas condiciones de hidrocracking. En contraste, después de cuatro de tales ciclos utilizando el catalizador de hidrocracking comercial arriba citado,
- 25 después de sulfurar de la misma manera, el catalizador comercial resultó haber perdido aproximadamente el 33% de su actividad de conversión en las mismas condiciones de hidrocracking.

Se sobreentenderá que las precedentes realizacio-

321178 29



nes específicas son solamente ilustrativas y no se piensa
que sean limitativas. Correspondientemente, se pueden ob-
tener resultados similarmente ventajosos por utilización
de otras proporciones de tungsteno, otras condiciones de
5 sulfuración dentro del margen aquí descrito, por utiliza-
ción de otras condiciones de hidrocracking, y otros mate-
riales de alimentación aquí descritos. Aunque el método de
sulfuración previa aquí descrito es especialmente útil en
conexión con los catalizadores de tungsteno aquí descri -
10 tos, puede ser utilizado también para sulfurar otros ca -
talizadores de hidrocracking compuestos que contengan otros
metales de hidrogenación.

La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, con fecha 28 de
15 Diciembre de 1.964, bajo el nº 421.705, se acoge a los be-
neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se -
20 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si -
guientes:

1.- Un método de sulfuración preliminar de un -
catalizador de hidrocracking que contiene un componente -
25 de hidrogenación en forma de óxido compuesto con un cata-
lizador de cracking silíceo activo, caracterizado por po-

ner en contacto el catalizador con una mezcla de gas de -
sulfuración que contiene principalmente hidrógeno, en mez-
cla con una proporción secundaria de un agente de sulfura-
ción, a una temperatura en el margen de aproximadamente -
5 149° a 482°C y a una presión de aproximadamente 7 a 70 ki-
logramos por centímetro cuadrado manométricos durante un
período suficiente para sulfurar al menos una parte sus-
tancial del componente de hidrogenación.

2.- El método de la reivindicación 1, caracteri-
10 zado porque el catalizador sulfurado es un catalizador de
hidrocracking que contiene óxido de tungsteno compuesto -
con un catalizador de cracking siliceo activo.

3.- El método de la reivindicación 2, caracteri-
zado porque el catalizador de hidrocracking es puesto en
15 contacto con una mezcla de gases de sulfuración que con-
tiene principalmente hidrógeno, en mezcla con una propor-
ción secundaria de un agente de sulfuración que contiene
azufre divalente en una cantidad equivalente a 1 a 30% de
sulfuro de hidrógeno en volumen de la mezcla de gases de
20 sulfuración, a una temperatura en el margen de aproxima-
damente 204° a 427°C, a una presión en el margen de apro-
ximadamente 17,5 a 45,5 kg por cm^2 manométricos a una ve-
locidad espacial en el margen de aproximadamente 100 a
100.000 metros cúbicos en condiciones normales de gas de
25 sulfuración por metro cúbico de catalizador por hora du-
rante un período suficiente para sulfurar al menos una par-
te sustancial del óxido de tungsteno, estando dicho perío-
do en el margen de aproximadamente 15 minutos a 24 horas.

4.- El método de una cualquiera de las reivin-
30 dicaciones 1-3, caracterizado porque la mezcla de gases -

321178 29 EN



de sulfuración contiene principalmente hidrógeno, en mez -
cla con aproximadamente 1 a 30% de sulfuro de hidrógeno.

5 5.- El método de una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1-4, caracterizado porque el catalizador de -
cracking, silíceo, activo, es un catalizador de cracking
a base de sílice y alúmina que tiene un índice de activi-
dad de al menos aproximadamente 35 y que contiene aproxi-
madamente 5 a 90% de sílice.

10 6.- Un método de hidrocracking, caracterizado -
por poner en contacto un material de alimentación de acei
te hidrocarbonado destilado de bajo contenido de nitróge-
no con hidrógeno en condiciones de hidrocracking y con un
catalizador de hidrocracking sulfurado preparado de acuer
do con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, reali -
15 zándose dicho contacto del material de alimentación y el
catalizador para formar productos de un margen de ebulli-
ción más bajo que el material de alimentación.

20 7.- El método de la reivindicación 6, caracteri-
zado porque el material de alimentación de aceite hidrocar
bonado destilado de bajo contenido en nitrógeno que contie
ne no más de aproximadamente 15 partes por millón de ni -
trógeno es puesto en contacto con hidrógeno a una tempera-
tura en el margen de aproximadamente 316° a 399°C, a una -
presión parcial de hidrógeno en el margen de aproximadamen
25 te 52,5 a 140 kg por cm² manométricos y a una velocidad -
espacial en el margen de aproximadamente 0,5 a 8 volúmenes
de líquido de alimentación por volumen de catalizador por
hora.

30 8.- Un método de sulfuración preliminar de un ca-
talizador de hidrocracking.

321178



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

La presente Memoria consta de veintisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 ENE 1966

Alberto de Elzaburu
For Today

PPR.