

12 AB



325385

P.- 31.519

P 5976 Sp

12 ABR. 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"PROCEDIMIENTO PARA HIDROCRAQUEAR ACEITES HIDROCARBONADOS"

=====  
La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para hidrocraquear aceites hidrocarbonados de in-  
tervalo de ebullición total o sustancialmente por encima  
de 350°C.

5 Ya han sido descritos por diversos investigado-  
res procedimientos por los que los aceites hidrocarbonados  
se convierten en hidrocarburos de menor peso molecular, o  
menos punto de ebullición, por un tratamiento de craqueo  
hidrogenante, llamado hidrocraqueo. Por lo general, el ob

325385

12 ABR



jetivo es preparar gasolinas o destilados medios, tales como querosenos y gas oils, que son más valiosos que el material de partida, tal como destilados de aceite hidrocarbonado, de mayor punto de ebullición, y fracciones residuales de aceite hidrocarbonado.

El procedimiento de hidrocraqueo se efectúa a temperaturas relativamente altas, y bajo presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador en el que se combina una función de hidrogenación y de craqueo. Para la función de hidrogenación se pueden elegir metales que pertenezcan al grupo o grupos 6º y/o 8º del Sistema periódico de los elementos, o compuestos de estos metales, entre otros. Para la función de craqueo se aplican generalmente sólidos de carácter ácido, que al mismo tiempo actúan como materiales soporte del componente o componentes metálicos. Más en particular, la sílice/alúmina ha sido descrita como material adecuado para preparar catalizadores de hidrocraqueo.

Con estos catalizadores conocidos se pueden obtener buenos resultados por lo general, si se han de hidrocraquear aceites hidrocarbonados de punto de ebullición relativamente bajo, tales como fracciones de gas oil, para formar hidrocarburos que hierven en el intervalo de la gasolina. En este caso, el procedimiento se efectúa bajo condiciones de temperatura relativamente suave, y el catalizador tiene un período de vida que es económicamente aceptable.

Sin embargo, si se trata de convertir destilados de aceite hidrocarbonado, de mayor punto de ebullición, por ejemplo los llamados destilados de evaporación

325385

12A



instantánea, o aceites hidrocarbonados residuales, para formar destilados medios tales como gas oil y queroseno, mediante hidrocrqueo, se halla que los catalizadores que contienen sílice/alúmina dan resultados mucho menos satisfactorios. La conversión transcurre con selectividad bastante baja, lo que significa que una parte relativamente grande de la alimentación se descompone en hidrocarburos de peso molecular bajo inconveniente. Además, después de un tiempo relativamente corto, el catalizador muestra ya una disminución de actividad. Estos fenómenos se han de atribuir probablemente al hecho de que en estos aceites de mayor punto de ebullición hay presentes ciertos constituyentes que, bajo las condiciones de temperatura del hidrocrqueo, tienden a formar productos similares al alquitrán y coque, que se depositan en la superficie del catalizador.

Se ha descubierto ahora que los aceites hidrocarbonados de punto de ebullición superior (por lo que se ha de entender aceites hidrocarbonados con intervalo de ebullición total o sustancialmente por encima de 350°C) se pueden convertir selectivamente en un destilado medio, con buen rendimiento, si se ponen en contacto, bajo condiciones de hidrocrqueo, con un catalizador que contiene como constituyentes esenciales dos componentes, es decir, un componente de hidrogenación consistente en wolframio y níquel, preferiblemente en forma de sus sulfuros, y un material soporte consistente en alúmina que contiene poco o nada de sílice, y activada con uno o más compuestos de fluor, en cantidad de más del 3,5% en peso de fluor (calculado sobre el catalizador total).

325385



Estos catalizadores son particularmente activos y, en comparación con los catalizadores de hidrocrqueo conocidos, su período de vida es sorprendentemente largo. Además, se pueden regenerar fácilmente, y vuelven a tener, incluso después de varios tratamientos de regeneración, una actividad poco diferente de la del catalizador nuevo.

Por tanto, la invención se refiere al hidrocrqueo de aceites hidrocarbonados. Se caracteriza porque unos aceites hidrocarbonados con intervalo de ebullición total o sustancialmente por encima de 350°C son convertidos, sustancialmente, en destilados medios, poniendo en contacto los aceites, a alta temperatura y presión, y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que contiene tanto wolframio como níquel, y, como material soporte, alúmina con un contenido de sílice menor del 5% en peso, el cual catalizador tiene un contenido de al menos 3,5% en peso de fluor (calculado sobre el catalizador total).

Como corriente de alimentación de intervalo de ebullición total o sustancialmente por encima de 350°C se pueden considerar, en general, los aceites hidrocarbonados que hierven más alto, y/o fracciones de los mismos que han sido obtenidas por destilación directa, craqueo catalítico, u otros medios. Son particularmente atractivos como materiales de partida los llamados destilados sometidos a evaporación instantánea, así como los aceites residuales, o fracciones de los mismos. En las refinerías se dispone de estos aceites en grandes cantidades y con bajo precio de coste, y según el presente procedimiento se convierten sustancialmente en hidrocarburos con intervalo

325385.12 AE



de ebullición de 160 a aproximadamente 350°C, llamados destilados medios, que contienen tanto queroseno como gas oil, como componentes.

5 La reacción de craqueo hidrogenante se efectúa convenientemente a presión de hidrógeno relativamente alta, es decir, a presiones parciales de hidrógeno comprendidas entre 50 y 250 atm manom., y preferiblemente entre 75 y 150 atm manom. Teniendo en cuenta el carácter de alto peso molecular de los materiales de partida, se pueden  
10 escoger temperaturas aplicadas relativamente bajas, debido a la gran actividad de los presentes catalizadores. Las temperaturas están comprendidas convenientemente entre 370 y 450°C, preferiblemente entre 390 y 430°C.

15 La temperatura tiene considerable influencia sobre los resultados del procedimiento. A medida que se escoge una mayor, aumenta la conversión. No se pueden indicar unos límites de temperatura bien definidos, debido a que la temperatura de reacción está también regida por la naturaleza del material de partida. Por ejemplo, en general,  
20 se habrán de aplicar temperaturas más altas a medida que, sea más alto el intervalo de ebullición de la alimentación.

Respecto al rendimiento del producto hidrocraqueado, en lo que sigue se expresa como rendimiento de  
25 "destilado medio" recuperado del producto de reacción por destilación. Este destilado medio ha sido definido, más o menos arbitrariamente, como una fracción de aceite hidrocarbonado con un punto inicial de ebullición de 160°C y un punto final de ebullición ajustado a un punto de enturbiamiento que se supone constante a -15°C.  
30

325385

12 ABR.



Respecto a esto, la conversión se ha definido como el tanto por ciento en peso de producto total que hierve por debajo del punto final de ebullición de este destilado medio, calculado sobre el material de partida.

5 La temperatura del reactor se ajusta generalmente de forma que la conversión por paso (es decir, por paso a través del catalizador) sea de al menos 40%. Preferiblemente, se escogen las condiciones de funcionamiento de forma que se alcance una conversión de al menos 55%.

10 Los catalizadores según la invención poseen gran actividad, lo que significa que con ellos, en comparación con los catalizadores conocidos, se puede conseguir ya una conversión alta a temperaturas relativamente bajas. Esto es muy ventajoso con vistas a la vida del catalizador. Al declinar gradualmente la actividad del catalizador, lo que es inevitable en el uso prolongado en un procedimiento continuo, la conversión se puede mantener en el nivel deseado (como es sabido) si se eleva gradualmente la temperatura de reacción. Dado que en la práctica real la temperatura final está limitada a aproximadamente 20 450°C, por consideraciones tecnológicas o de otro tipo, el catalizador se puede usar más tiempo a medida que la temperatura inicial escogida puede ser menor.

25 Otro hecho sorprendente es que con los presentes catalizadores, que tienen un contenido muy alto de fluor combinado con un soporte de alúmina, se puede conseguir el hidrocraqueo selectivo de aceites hidrocarbonados, produciéndose destilados medios con gran rendimiento, y solo una pequeña proporción de hidrocarburos de menor punto de ebullición.

30

325385



El catalizador contiene una combinación de wolframio y níquel, que preferiblemente están presentes como sulfuros. La cantidad de wolframio y níquel aplicados en el catalizador está comprendida preferiblemente entre 7,5 y 12,5% en peso, y más preferiblemente entre 8,0 y 12,0% en peso (calculado sobre el catalizador total).

Para obtener los resultados óptimos, la relación en peso, o relación atómica, entre níquel y wolframio está comprendida preferiblemente entre aproximadamente 0,25 y 0,75. Esto lo muestra un cierto número de experimentos (véase Ejemplo 1) con catalizadores de Ni/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F, en los que se varió el contenido de níquel manteniéndose constante el contenido de wolframio. La selectividad óptima se consigue con estos catalizadores a una relación atómica Ni/W de aproximadamente 0,5 (véase Tabla A).

La selectividad de la reacción de hidrocraqueo se expresa aquí como:

$$S = \frac{\text{Rendimiento de destilado medio}^{\circledast} (\% \text{ en peso})}{\text{Rendimiento de destilado medio}^{\circledast} (\% \text{ en peso}) + \text{fracción} < 160^{\circ}\text{C} (\% \text{ en peso})} \times 100$$

<sup>⊛</sup> Destilado medio de punto inicial de ebullición igual a 160°C y punto final de ebullición determinado por el requisito de un punto de enturbiamiento de -15°C.

Si se representa gráficamente la selectividad frente al rendimiento de destilado medio, se obtiene una línea recta (a conversiones menores del 75%) a partir de la cual se puede calcular el índice de selectividad (IS), definido como:

325385



$$IS = \frac{\text{Rendimiento de destilado medio}}{100 - \text{selectividad}}$$

Tabla A

Efecto de la relación atómica Ni/W en catalizadores de Ni/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F

5

10

<u>Relación atómica Ni/W</u>	<u>IS</u>
0	1,7
0,25	2,2
0,50	3,1
0,75	2,2

La influencia de la cantidad total de Ni más W en el catalizador se pone de manifiesto por tres experimentos (véase Ejemplo 1) que se efectuaron bajo las mismas condiciones de reacción aplicadas en los experimentos mencionados en la Tabla A. La composición de los catalizadores, cuya relación atómica Ni/W fue de 0,5, y sus índices de selectividad, se indican en la Tabla B.

15

Tabla B

Efecto del contenido de Ni + W en los catalizadores de Ni/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F

20

25

<u>Ni, partes en peso sobre 100 partes en peso de alúmina</u>	<u>W, partes en peso sobre 100 partes en peso de alúmina</u>	<u>IS</u>
0,7	4,4	2,4
1,4	8,8	3,1
2,1	13,2	2,3

La aplicación de un contenido relativamente bajo de Ni + W, como se prefiere en el presente procedimiento

30

325385

12 ABR



to, es desusada para el hidrocraqueo, ya que, en general, se supone que un catalizador de hidrocraqueo de mayor actividad de hidrogenación (es decir, con mayor contenido de metales que poseen actividad de hidrogenación) tiene  
5 mejor actividad de hidrocraqueo y mejor estabilidad. El hecho de que un aumento del contenido de metal conduce, desde luego, a mayor actividad de hidrogenación, se observa en el Ejemplo 7, donde se indican las constantes de ve  
10 locidad de reacción que se midieron en un cierto número de experimentos en los que se hidrogenó naftaleno usando catalizadores que contenían níquel y wolframio, con un contenido total de metal igual a 23,4, 18,7, 13,2, 10,2 y 8,6%, respectivamente.

El hecho sorprendente es que los catalizadores  
15 a usar según la invención, en lo que se refiere al hidrocraqueo de aceites hidrocarbonados de alto punto de ebullición, exhiben gran actividad y excelente estabilidad a bajo contenido de metal. Por "estabilidad" se entiende  
20 aquí la propiedad del catalizador de mantener prácticamente la misma actividad durante un prolongado período de tiempo, como consecuencia de lo cual las conversiones del hidrocraqueo se mantienen a nivel relativamente constante.

Cuando se pierde actividad, en el transcurso  
25 del tiempo, la conversión se puede devolver a su nivel primitivo por aumento gradual, o por etapas, de la temperatura de reacción. En lo que se refiere a la temperatura final que se puede aplicar, ya se ha indicado en lo que antecede que tiene un límite práctico de aproximadamente  
30 450°C.



325385

El fluor es esencial en la composición catalítica. Su contenido es relativamente muy grande, siendo mayor del 3,5% en peso, preferiblemente mayor del 6% en peso, y más preferiblemente de 6,5 a 12,0% en peso (calculado sobre el catalizador total). El contenido particularmente alto de fluor se pone de manifiesto especialmente si se calcula sobre la cantidad combinada de Ni y W presentes en el catalizador. La relación en peso de fluor / Ni+W está comprendida, por lo general, entre 0,2 y 2, y preferiblemente entre 0,4 y 1,2. Esto significa que en algunos casos hay considerablemente más fluor que Ni+W, en el catalizador.

Respecto al material soporte, se observa que se usa alúmina con contenido de sílice menor de 5% en peso, es decir, un material con propiedades de relativamente poca acidez. Se da preferencia a la alúmina con menor del 1% en peso de sílice.

Para obtener buenas propiedades del catalizador es también importante el tipo de alúmina usada como material de partida. Aunque se pueden obtener buenos resultados con sustancialmente todos los tipos comerciales de alúmina, por lo general se prefiere la alúmina obtenida a través de la forma de pseudo-boehmita.

Un método particularmente adecuado para preparar alúmina de excelentes propiedades consiste en mezclar, por ejemplo a temperatura ambiente, una solución acuosa de una sal de aluminio, preferiblemente nitrato de aluminio, con amoníaco acuoso, continuamente, introduciendo los dos simultáneamente en un reactor con agitación. Las cantidades de ambas corrientes se controlan de forma que el pH



dentro del reactor sea de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 9,5. El gel de alúmina, descargado continuamente por un rebosadero, se introduce por ejemplo en un filtro de vacío, tras lo cual se seca la torta de filtración a de 110 a 130°C, y luego se calcina a de 300 a 1200°C.

Los presentes catalizadores se pueden preparar por métodos usuales, dándose generalmente preferencia a la impregnación del material soporte, alúmina, con una solución acuosa de una sal de níquel y una de wolframio, seguida por secado y calcinación a de 300 a 1200°C.

La sulfuración del catalizador se puede efectuar, por ejemplo, pasando sobre el catalizador oxídico, bajo las condiciones usuales, una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, que contiene, por ejemplo, 10% en volumen de sulfuro de hidrógeno. Por lo general, una indicación de sulfuración suficiente es que el hidrógeno que escapa del lecho catalítico empieza a contener sulfuro de hidrógeno. Según otro método usual, el catalizador a ser sulfurado se pone en contacto con un hidrocarburo que contiene azufre, por ejemplo un aceite hidrocarbonado que contiene azufre por sí mismo, o al cual se ha añadido de 2 a 3% en volumen de sulfuro de carbono o sulfuro de dimetilo. En este caso, la temperatura se eleva gradualmente al nivel de la temperatura de reacción.

La introducción de fluor en el catalizador se puede efectuar de diversas formas, por ejemplo tratando el vehículo con una solución acuosa de un fluoruro, por ejemplo fluoruro amónico, antes de depositar el metal catalítico sobre él. Si se desea, el tratamiento con compuestos de fluor se puede aplicar también simultáneamente con,

325385

12A



o después de, la impregnación con la solución de sal metálica, o al catalizador ya dispuesto.

5 La regeneración del catalizador se puede efectuar por un tratamiento oxidante, a altas temperaturas, con ayuda de mezclas de nitrógeno y aire. Después de la regeneración, que se efectúa a 500°C como máximo, el catalizador tiene en muchos casos una actividad que difiere poco de la actividad inicial. Se pueden aplicar varios tratamientos de regeneración sin que la actividad descien  
10 da a un nivel inaceptable.

Respecto al método a emplear en el presente procedimiento de hidrocrqueo, se observa que el catalizador se aplica preferiblemente en forma de lecho fijo. La alimentación, que bajo las condiciones de temperatura aplica  
15 das está primero en parte líquida y en parte en forma de vapor, se hace pasar sobre el lecho catalítico fijo en presencia de hidrógeno, o de un gas que contenga hidrógeno, preferiblemente continuamente y en sentido descendente. A medida que el material de partida es hidrocrqueado  
20 más profundamente, disminuye la parte líquida, y por el final del reactor se descarga un producto que está total o sustancialmente en forma de vapor.

Para mayor ventaja, la velocidad espacial es de 0,2 a 5 litros de aceite por hora por litro de catali  
25 zador, aplicándose convenientemente el hidrógeno en cantidad de 100 a 3000 litros normales por litro de aceite.

Una realización preferida consiste en pasar con  
tinuamente el aceite hidrocarbonado, de intervalo de ebullición total o sustancialmente por encima de 350°C, a  
30 temperatura de 390 a 430°C, con presión parcial de hidró-

325385

12 AB



5 geno comprendida entre 75 y 150 atm manom., a velocidad  
espacial de 0,5 a 3 litros de aceite por hora por litro  
de catalizador, y con una cantidad de hidrógeno de 250 a  
2500 litros normales por litro de aceite, sobre un cata-  
lizador sulfurado que contiene de 8 a 12% en peso de una  
cantidad combinada de níquel y wolframio, en relación  
atómica de 0,25 a 0,75, y como material soporte una alúmi  
na con un contenido de menos del 0,5% en peso de sílice,  
el cual catalizador tiene un contenido de fluor de 6,5 a  
10 10% en peso.

El consumo de hidrógeno asciende convenientemen  
te a de 20 a 250 litros normales por litro de alimentación.  
Con los destilados sometidos a evaporación instantánea,  
el consumo de hidrógeno es convenientemente de 20 a 200  
15 litros normales por litro de alimentación, mientras que  
con aceites residuales, particularmente los originados  
en una instalación de craqueo catalítico, el consumo de  
hidrógeno puede ser considerablemente mayor.

20 Para elaborarlo, el producto hidrocraqueado ob-  
tenido según la presente invención se puede someter a des-  
tilación, que divide a los diversos componentes hidrocar-  
bonados en las fracciones deseadas. El residuo, consisten  
te en material de partida no convertido, y otros constitu  
yentes, se puede recircular para mayor conveniencia, to-  
25 tal o parcialmente, al procedimiento.

Una ventaja de los presentes catalizadores es  
que tienen poca sensibilidad al envenenamiento por com-  
puestos de nitrógeno, que pueden estar presentes a menu-  
do en la alimentación. Los compuestos de nitrógeno, así  
30 como los compuestos de azufre, son completamente o casi



completamente eliminados. Esto es una ventaja importante sobre los catalizadores conocidos, para la preparación de gasolinas por hidrocraqueo de destilados de aceite hidrocarbonado, donde se requiere un tratamiento previo, por ejemplo un tratamiento catalítico con hidrógeno.

En general, según el presente procedimiento, se puede prescindir de tratamiento previo si el material de partida es un producto de destilación instantánea. Naturalmente, los aceites de partida residuales que contienen asfaltenos han de ser desasfaltados antes, total o casi totalmente. Por lo general, mediante este desasfaltado se obtiene también una reducción considerable del contenido de cenizas. En aquellos casos en que el residuo está exento, o sustancialmente exento de asfaltenos, por naturaleza, pero contiene constituyentes formadores de ceniza, es importante reducir el contenido de ceniza, para obtener larga vida del catalizador. Esto se puede efectuar de forma conocida, por ejemplo por percolación del aceite a través de un tipo natural o sintético de arcilla. Dado que mediante este tratamiento se separa parte de las sustancias resinosas y de los compuestos heterocíclicos, que generalmente contienen nitrógeno, también se obtiene al mismo tiempo una reducción del contenido de nitrógeno.

El contenido de cenizas se puede reducir de forma muy adecuada lavando el aceite con agua, y separando luego la fase acuosa, por ejemplo por centrifugación. Este tratamiento apenas reduce el contenido de nitrógeno, si es que lo reduce algo. Sin embargo, es ventajoso el hecho de que el lavado con agua apenas provoca pérdidas de alimentación, lo que sí sucede en el tratamiento con arci

325385



lla.

La invención se aclara con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

5

Para poner de manifiesto la influencia de las cantidades de níquel y wolframio, y/o la relación entre estos componentes metálicos, se efectuaron experimentos comparativos de hidrocrqueo con 6 catalizadores, todos los cuales contenían 8 partes en peso de fluor por 100 partes en peso de alúmina.

10

Todos los catalizadores fueron sulfurados previamente con una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, a presión de 10 atm manom.; durante la sulfuración se elevó gradualmente la temperatura, de 25 a 375°C.

15

Como material de partida se usó un residuo obtenido por destilación directa de un crudo norteafricano.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes: presión, 100 atm manom.; temperatura de reacción, 425°C; velocidad espacial, 1 litro de residuo por litro de catalizador por hora; hidrógeno, 2000 litros normales por litro de residuo.

20

En la Tabla 1 se indican las composiciones de los catalizadores. Además se indican la conversión; selectividad; fracciones de producto, como tantos por ciento en peso, calculados sobre el producto líquido; rendimientos de destilado medio de punto inicial de ebullición igual a 160°C y punto de enturbiamiento de -15°C; e índice diesel de la fracción 160-340°C.

25



Tabla 1

Experimento nº	1	2	3	4	5	6
Composición del catalizador, partes en peso de W Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	8,8 - 100 8	8,8 0,7 100 8	8,8 1,4 100 8	8,8 2,1 100 8	4,4 0,7 100 8	13,2 2,1 100 8
Fracciones de producto, calculadas sobre el producto líquido, % en peso: Fracción < 100°C 100 - 160°C 160 - 250°C 250 - 320°C 320 - 340°C 340 - 360°C 360 - 375°C > 375°C	6,9 7,8 }32,6 8,0 8,0 5,7 31,0	6,4 8,7 }36,8 7,5 9,0 6,0 25,6	4,9 9,1 23,6 16,8 7,5 7,1 4,6 26,4	6,3 9,3 }37,4 6,6 7,1 4,0 29,3	5,3 6,7 }33,9 8,7 7,8 6,2 31,4	5,7 8,6 }34,7 7,4 7,2 3,8 32,7
Destilado medio, de punto inicial de ebullición igual a 160°C (punto de enturbiamiento igual a -15°C): Punto final de ebullición, °C Rendimiento calculado sobre el producto líquido, % Selectividad +, % Conversión Indice diesel de la fracción 160-340°C	345 43 74 58 59	355 51 77 66 61	370 58 81 72 61	360 51 77 67 63	355 48 80 60 61	365 51 78 65 64

+ Por selectividad se entiende, aquí y en las tablas siguientes:

Rendimiento de destilado medio, % en peso

rendimiento de destilado medio, % en peso + fracción < 160°C, % en peso

x 100

325385

12 APR 1954



La comparación de los resultados experimentales muestra (experimento 3) que con un catalizador que contiene 8,8 partes en peso de wolframio y 1,4 partes en peso de níquel se obtuvieron las mayores conversión, selectividad y rendimiento de destilado medio. También se obtuvieron excelentes resultados (experimentos 2 y 4) con catalizadores que contenían la misma cantidad de wolframio, pero respectivamente menos o más níquel que el catalizador según el experimento 3. Es sorprendente el hecho de que con el catalizador del experimento 2, de bajo contenido de metal, se obtuvieron prácticamente los mismos resultados que con el catalizador del experimento 6, que contenía 1,5 veces más cantidad de wolframio y 3 veces más cantidad de níquel.

15

#### Ejemplo 2

Bajo las mismas condiciones de reacción, y con el mismo residuo, se efectuaron experimentos comparativos (experimentos 7 y 8) con dos catalizadores que contenían 4 y 2 partes en peso de fluor por 100 partes en peso de alúmina, respectivamente. Por lo demás, estos catalizadores tenían la misma composición que el catalizador 3 del Ejemplo 1, y se prepararon de igual forma.

En la Tabla 2 se indican los resultados de estos experimentos (7 y 8), junto con los del experimento 3.

25

Tabla 2

Experimento nº	3	7	8
Composición del catalizador, partes en peso de W Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	8,8 1,4 100 8	8,8 1,4 100 4	8,8 1,4 100 2
Fracciones de producto, calculadas sobre el producto líquido, % en peso Fracción	4,9 9,1 23,6 16,8 7,5 7,1 4,6 26,4	2,8 4,8 34,3 7,7 9,9 5,5 35,0	1,7 3,1 29,2 7,4 9,4 5,6 43,6
Destilado medio, de punto inicial de ebullición igual a 160°C punto de enturbiamiento igual a -15°C): Punto final de ebullición, °C Rendimiento calculado sobre el producto líquido, % en peso Selectividad, % Conversión	370 58 81 72 61	350 47 86 55 60	340 37 88 42 59
Índice diesel de la fracción 160-340°C			

12 ABR



325385

325385

12 ABR.



5 La comparación de los resultados experimentales muestra que la selectividad aumenta ligeramente al disminuir el contenido de fluor en el catalizador, pero que disminuyen considerablemente la conversión y el rendimiento de destilado medio de punto de enturbiamiento igual a -15°C, calculado sobre el producto líquido.

### Ejemplo 3

10 Con el mismo residuo de los ejemplos anteriores, se hicieron experimentos bajo las mismas condiciones de reacción, salvo en que la temperatura fue ahora de 440°C, con los catalizadores según el Ejemplo 2, que contenían 4 y 2 partes en peso de fluor, respectivamente.

15 En la Tabla 3 se relacionan los resultados de estos experimentos (9 y 10). También se indican los resultados de los experimentos 3, 7 y 8, para fines de comparación.

Tabla 3

Experimento nº	3	7	9	8	10
Composición del catalizador, partes en peso de W Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	8,8 1,4 100 8	8,8 1,4 100 4	8,8 1,4 100 4	8,8 1,4 100 2	8,8 1,4 100 2
Temperatura de reacción, °C	425	425	440	425	440
Fracciones de producto, calculados sobre el producto líquido, % en peso: Fracción < 100°C 100 - 160°C 160 - 250°C 250 - 320°C 320 - 340°C 340 - 360°C 360 - 375°C > 375°C	4,9 9,1 23,6 16,8 7,5 7,1 4,6 26,4	2,8 4,8 }34,3 7,7 9,9 5,5 35,0	5,7 8,3 }39,6 8,4 8,1 5,1 24,9	1,7 3,1 }29,2 7,4 9,4 5,6 43,6	2,8 5,9 }37,3 9,1 9,1 7,6 28,3
Destilado medio, de punto inicial de ebullición igual a 160°C (punto de enturbiamiento igual a -15°C) :	370	350	355	340	340
Punto final de ebullición, °C	58	47	54	37	46
Rendimiento calculado sobre el producto líquido, % en peso	81	86	79	88	84
Selectividad, %	72	55	68	42	55
Conversión	61	60	62	59	60
Indice diesel de la fracción 160-340°C					

325385



12 A

325385

12



Se observa que la conversión aumenta considerablemente al elevarse la temperatura de 425 a 440°C. Sin embargo, para el catalizador con 2 partes en peso de fluor, este aumento no es casi suficiente para alcanzar el nivel del catalizador con 8 partes en peso de fluor. Tampoco se alcanza este nivel con 4 partes en peso de fluor.

#### Ejemplo 4

Se efectuaron dos experimentos a 400 y 425°C, respectivamente, con el mismo catalizador (contenido de fluor igual a 8 partes en peso) del experimento 3 del Ejemplo 1, y por lo demás bajo las mismas condiciones de reacción, y con la misma velocidad espacial. En vez de un residuo, el material de partida fue ahora un producto de destilación instantánea, de intervalo de ebullición de 308-522°C, obtenido por destilación directa de un crudo norteafricano.

En la Tabla 4 se relacionan los resultados de los experimentos 11 y 12. Se han incluido los resultados del experimento 3 del Ejemplo 1, para fines de comparación.

Tabla 4

Experimento nº	3	11	12
Composición del catalizador, partes en peso de W Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	8,8 1,4 100 8	8,8 1,4 100 8	8,8 1,4 100 8
Alimentación	residuo	Producto de des tilación instan tánea	Producto de destilación instantánea
Temperatura, °C	425	400	425
Fracciones de producto, calculadas sobre el producto líquido, % en peso : Fracción 100 - 160°C 160 - 250°C 250 - 320°C 320 - 340°C 340 - 360°C 360 - 375°C >375°C	4,9 9,1 23,6 16,8 7,5 7,1 4,6 26,4	2,1 4,4 9,1 18,6 8,8 9,7 5,5 41,8	8,5 10,5 20,2 17,8 7,5 9,5 4,2 21,8
Destilado medio, de punto inicial de ebullición igual a 160°C (punto de enturbiamiento igual a -15°C) :	370	345	365
Punto final de ebullición, °C	58	39	56
Rendimiento calculado sobre el producto líquido, % en peso	81	86	75
Selectividad, %	72	45	75
Conversión, % en peso			

325385



12

325385 12A



Al comparar los experimentos 3 y 12 se observa que la conversión y rendimiento de destilado medio difieren poco, ya sea el material de partida un producto de destilación instantánea o un residuo. Además, por los experimentos 11 y 12 está claro que el catalizador con 8 partes en peso de fluor tiene una conversión razonable, y buena selectividad, incluso a 400°C.

#### Ejemplo 5

10 Partiendo del mismo residuo usado en los experimentos de los Ejemplos 1, 2 y 3, se hizo un experimento (nº 13) con un catalizador sulfurado que (aparte del tipo de alúmina) tenía la misma composición que el catalizador del experimento 3 (8,8 partes en peso de wolframio, 1,4 partes en peso de níquel, 100 partes en peso de  $Al_2O_3$ , y 8 partes en peso de fluor).

15 La alúmina en cuestión se preparó introduciendo simultáneamente soluciones acuosas de nitrato de aluminio y amoníaco en un reactor provisto de agitación, controlándose la cantidad de las dos corrientes de forma que el pH en el reactor fue aproximadamente igual a 9. El gel formado se descargó por un rebosadero, y se introdujo en un filtro de vacío. Después se secó la torta de filtración a 120°C, y se calcinó a 650°C.

25 Con excepción de la temperatura de reacción, que en este experimento de hidrocrqueo fue de 400°C, el funcionamiento de este nuevo catalizador se efectuó bajo las mismas condiciones mencionadas en el Ejemplo 1.

30 Los resultados de este experimento (nº 13) se han relacionado en la Tabla 5. También se indican, para comparación, los resultados del experimento 3.

Tabla 5

Experimento n°	3	13
Composición del catalizador, partes en peso de W Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	8,8 1,4 100 8	8,8 1,4 100 8
Fraciones de producto, calculadas sobre el producto líquido, % en peso: Fracción < 100°C 100 - 160°C 160 - 250°C 250 - 320°C 320 - 340°C 340 - 360°C 360 - 375°C > 375°C	4,9 9,1 23,6 16,8 7,5 7,1 4,6 26,4	3,0 4,9 9,2 22,2 9,0 9,0 4,8 37,9
Destilado medio, de punto inicial de ebullición igual a 160°C (punto de enturbiamiento igual a -15°C) :	370	345
Punto final de ebullición, °C	58	44
Rendimiento calculado sobre el producto líquido, % en peso	81	86
Selectividad, % en peso	72	51
Conversión, % en peso		

325385

12A



325385

12 ABR 1961



Se observa que con este catalizador, a la relativamente baja temperatura de 400°C, se obtienen una conversión relativamente muy satisfactoria y un buen rendimiento de destilado medio.

5

#### Ejemplo 6

Para poner de manifiesto la estabilidad del presente catalizador, se efectuó un experimento de larga duración.

10

Como alimentación se usó un producto de destilación instantánea que había sido obtenido, con rendimiento del 87% en peso, a partir de un residuo originado de un crudo norteafricano. El contenido de nitrógeno en el producto de destilación instantánea fue de 350 ppm en peso.

15

Las condiciones de reacción fueron: presión, 150 atm manom.; velocidad espacial, 1,0 litros por litro de catalizador por hora; y una cantidad de gas que contenía hidrógeno igual a 2400 litros normales por kg de alimentación.

20

La composición del catalizador fue de 8,8 partes en peso de wolframio, 1,4 partes en peso de níquel, 100 partes en peso de alúmina y 8 partes en peso de fluor. El catalizador estaba en forma sulfídica, y se mantuvo en esta forma por adición de 0,4% en peso de sulfuro de carbono a la alimentación.

25

La conversión se mantuvo a de 60 a 70%, y una cierta pérdida de actividad del catalizador durante el experimento fue compensada por aumento de la temperatura de reacción.

30

Los resultados de este experimento de larga du-

325385

12A



ración, que se efectuó continuamente hasta 1588 horas de experiencia, han sido relacionados en la Tabla 6. Durante este período hubo que elevar la temperatura de reacción de 418 a solo 428°C, para mantener una conversión del 65%.  
5 Inicialmente, la selectividad fue del 78%; después de 250 horas de experiencia, se había estabilizado por sí sola a de 80 a 81%. Al final del período, el contenido de nitrógeno en la totalidad del producto fue tan solo muy pequeño, es decir, de aproximadamente 10 ppm en peso. Por tanto, el catalizador demuestra ser muy adecuado para la eli  
10 minación de nitrógeno.

325385



Tabla 6

	- 96	- 728	- 767	- 1106
Horas de experiencia	420	420	423	423
Temperatura media de reacción, °C	97,3	97,4	96,3	96,8
Producto líquido total:	0,778	0,788	0,780	0,785
Rendimiento, % en peso sobre la alimentación	~10	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Densidad, 20/4°C	1,2	0,9	1,0	0,9
Contenido de nitrógeno, ppm	3,9	3,5	4,7	4,1
Consumo químico de H <sub>2</sub> , % en peso sobre la alimentación	4,5	3,1	3,0	3,1
Producto, % en peso sobre la alimentación:	6,4	5,0	6,2	4,7
Gas	20,3	13,9	18,9	15,2
Cabezas de 100°C	54,8	45,9	57,0	51,1
Nafta, 100-150°C	31,6	43,6	30,1	37,8
Queroseno, 150-250°C	69,5	57,5	71	63
Gas oil de 150°C+ (punto de enturbiamiento igual a -15°C)	78,5	80	80	81
Residuo de punto final de enturbiamiento mayor que el del gas oil	68	(68)	68,5	(68)
Conversion, %	83	(83)	83	(83)
Selectividad, %	(45)			
Propiedades del producto:	(45)			
Cabezas de 100°C	(10)			
F-1-0	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
F-1-1,5	17	24	21	24,5
Nafta de 100-150°C	350	341	350	345
Parafinas, % en peso	67	62	65	61
Naftenos, % en peso	-16	-15	-15	-15
Aromáticos, % en peso	6,5	0,830	0,823	0,828
Nitrógeno total, ppm	0,821	0,800	0,798	0,800
Queroseno:	~15			15
Aromáticos (FIA), % en volumen				
Gas oil de 150°C+ :				
Punto final de enturbiamiento, °C				
Indice diesel				
Punto de enturbiamiento, °C				
Nitrógeno total, ppm				
Densidad, 20/4°C				
Residuo de punto final de enturbiamiento mayor que el del				
Densidad, 70/4°C				
Nitrógeno, ppm				

325385

12A



Ejemplo 7

5 Para demostrar que los catalizadores de níquel/  
wolframio tienen mayor actividad de hidrogenación a medida  
que es mayor su contenido de metal, se efectuaron experi-  
mentos de hidrogenación (nº 14 a 18, inclusive) con 5 ca-  
talizadores sulfurados de níquel/wolframio/alúmina, todos  
los cuales contenían 8 partes en peso de fluor por 100  
partes en peso de catalizador, pero que tenían distintos  
contenidos de níquel/wolframio.

10 Como material de partida se usó una mezcla de  
20% en peso de naftaleno, 78% en peso de benceno y 2% en  
peso de sulfuro de hidrógeno. Las condiciones de reacción  
fueron: temperatura, 300°C; presión, 30 atm abs.; rela-  
ción molar de la mezcla hidrógeno/hidrocarburo, 10; velo-  
15 cidad espacial, 8 g de mezcla hidrocarbonada por g de ca-  
talizador por hora.

20 Como es evidente por los resultados experimenta-  
les de la Tabla 7, las constantes de velocidad de reacción  
disminuyen al disminuir el contenido de níquel/wolframio  
en el catalizador.

Tabla 7

Exp. nº	Contenido de metal partes en peso por 100 partes en peso de material soporte				Composición de los catalizadores sulfídicos de níquel/wolframio				Constante de velocidad de reacción para la hidrogenación de naftaleno, g de naftaleno/g de catalizador/hora	
	Ni	W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Ni	W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F		Contenido total de metal, % en peso
14	13	20	100	8	9,2	14,2	70,9	5,7	23,4	1,5
15	9,8	15	100	8	7,4	11,3	75,3	6,0	18,7	1,2
16	6,5	10	100	8	5,2	8,0	80,3	6,5	13,2	0,9
17	3,5	8,8	100	8	2,9	7,3	83,1	6,7	10,2	0,5
18	1,4	8,8	100	8	1,2	7,4	84,6	6,8	8,6	0,5

325385

12



325385

12A



1. La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 13 de Abril de 1.965, bajo el número 65-04682, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 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:

10 1.- Procedimiento para hidrocraquear aceites hidrocarbonados, caracterizado porque unos aceites hidrocarbonados, de intervalo de ebullición total o sustancialmente por encima de 350°C, son convertidos sustancialmente en destilados medios, poniendo en contacto los aceites, a alta temperatura y presión, y en presencia de hidrógeno, 15 con un catalizador que contiene tanto níquel como wolframio, y como material soporte alúmina con un contenido de sílice menor del 5% en peso, el cual catalizador tiene un contenido de al menos 3,5% en peso de fluor (calculado sobre el catalizador total).

20 2.,. Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el material soporte es alúmina con un contenido de sílice menor del 1% en peso.

24 3.- Procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado porque el wolframio y el níquel están presentes en

325385

12 ABR



el catalizador total o parcialmente en forma sulfídica.

4.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el catalizador contiene de 7,5 a 12,5% en peso, y preferiblemente de 8 a 12% en peso (calculado sobre el catalizador total) de níquel y wolframio.

5.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la relación atómica de níquel a wolframio en el catalizador es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,75.

6.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el catalizador contiene más del 6% en peso, y preferiblemente de 6,5 a 12,0% en peso de fluor (calculado sobre el catalizador total).

7.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la relación en peso entre el fluor y la cantidad combinada de níquel y wolframio del catalizador está comprendida entre 0,2 y 2, y preferiblemente entre 0,4 y 1,2.

8.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el aceite hidrocarbonado de partida es un producto de destilación instantánea.

9.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el aceite hidrocarbonado de partida es un aceite residual exento o sustancialmente exento de asfaltenos.

10.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de partida ha sido sometido a un tratamiento previo, para redu-

325385

12



cir su contenido de cenizas.

11.- Procedimiento según el punto 10, caracteri-  
zado porque el tratamiento previo consiste en un lavado  
con agua y/o percolación a través de un tipo natural o  
5 sintético de arcilla.

12.- Procedimiento según cualquiera de los pun-  
tos precedentes, caracterizado porque al menos 40% en pe-  
so, y preferiblemente al menos 55% en peso del aceite hi-  
drocarbonado de partida (por paso sobre catalizador) es  
10 convertido en un producto que hierve por debajo del punto  
final de ebullición de un destilado medio de punto inicial  
de ebullición igual a 160°C y de punto final de ebulli-  
ción tal que el punto de enturbiamiento del destilado me-  
dio es de -15°C.

13.- Procedimiento según cualquiera de los pun-  
tos precedentes, caracterizado porque la temperatura de  
reacción es de 370 a 450°C, y la presión parcial de hidró-  
15 geno de 50 a 200 atm manom.

14.- Procedimiento para hidrocraquear aceites  
20 hidrocarbonados, según cualquiera de los puntos anteriores,  
caracterizado porque un aceite hidrocarbonado de interva-  
lo de ebullición total o sustancialmente por encima de  
350°C es introducido continuamente, a temperatura de 390  
a 430°C, con presión parcial de hidrógeno de 75 a 150  
25 atm manom., a velocidad espacial de 0,5 a 3 litros de acei-  
te por hora por litro de catalizador, y con una cantidad  
de hidrógeno de 250 a 2500 litros normales por litro de  
aceite, sobre un catalizador sulfídico que contiene de 8  
a 12% en peso de una cantidad combinada de níquel y wol-  
30 framio, en relación atómica de 0,25 a 0,75, y como mate-

325305

12 Abr



rial soporte alúmina con un contenido de menos del 0,5% en peso de sílice, el cual catalizador tiene un contenido de 6,5 a 10% en peso de fluor.

5 15.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el producto hidrocr<sup>u</sup>queado, para ser elaborado, es sometido a destilación; los diversos componentes hidrocarbonados son separados en las fracciones deseadas; y el residuo de destilación se recircula al procedimiento, total o parcialmente.

10 16.- Procedimiento para hidrocraquear aceites hidrocarbonados, según el punto 1, sustancialmente tal como se ha descrito en lo que antecede, con referencia a los ejemplos.

15 17.- Procedimiento para preparar catalizadores adecuados para el hidrocraqueo de aceites hidrocarbonados, según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque una alúmina con un contenido de menos de 5% en peso, y preferiblemente menos de 1% en peso de sílice, es impregnada con una solución acuosa de un fluoruro, preferiblemente fluoruro amónico, y con una solución acuosa de 20 una sal de níquel y wolframio, y después el material impregnado se seca, calcina y sulfura.

25 18.- Procedimiento según el punto 17, caracterizado porque la alúmina ha sido preparada mezclando continuamente una solución acuosa de una sal de aluminio, preferiblemente nitrato de aluminio, con amoníaco, en cantidades tales que el pH asciende a de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 9,5, tras lo cual el resultante gel de alúmina es separado, secado y calcinado.

30 19.- Procedimiento según el punto 17 ó 18, ca-

325385

12 ABR



racterizado porque la alúmina es impregnada con la solución de fluoruro antes de la impregnación con la solución de sal de níquel y de wolframio.

5 20.- Procedimiento para hidrocraquear aceites hidrocarbonados.

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas es critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ABR 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.