

333965

PATENTE DE INVENCION

U.S.Ser.510.656



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento catalítico para hidrorrefinar hidrocarburos pesados".

Solicitante: STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, 60680, EE. UU. de A.

Este invento se refiere al proceso de hidrogenación o "reforming" catalítico de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos. De una forma más particular se refiere a un nuevo catalizador para el tratamiento de hidrogenación de gasoils pesados

5.



y residuos de hidrocarburos y al procedimiento de su empleo.

- Los crudos del petróleo se componen de una gran variedad de hidrocarburos, que comprenden destilados pesados y residuos de hidrocarburos.
5. Los destilados pesados hierven a una temperatura superior a 299°C y comprenden los gasoils pesados y aceites lubricantes ligeros. Se ha hallado que los residuos de hidrocarburos, que se componen de saturados, monoaromáticos, poliaromáticos, resinas y asfaltos,
10. tienen pesos moleculares del orden de 600 a 1.200 y aún mayores. En este momento no se conoce la total composición del petróleo. Una gran parte de los componentes del crudo tiene aún una composición molecular desconocida. Esto ocurre en particular en el caso de las fracciones pesadas y residuales.
- 15.

- Hoy día existen varios procedimientos que emplean numerosas técnicas de refinado - que ponen en práctica las refinarias de petróleo para mejorar las fracciones de petróleo obtenidas a partir de los crudos. Estos procedimientos como son los de isomerización, "reforming" o reformado, hidrocra-
20. cking y alquilación son bien conocidos en la profesión y se pueden usar con éxito para convertir diversas -
25. fracciones de hidrocarburos en productos de utilidad. No obstante, esos procedimientos no convierten de - una forma eficaz las materias primas y fracciones de temperatura de ebullición elevada en cantidades suficientes de productos utilizables, como son los combustibles para motores o calefacción. Entre estos hidro
- 30.



- carburos de elevadas temperaturas de ebullición se en
cuentran los gasoils pesados y los residuos de hidro
carburos. Tales fracciones no han sido plenamente -
explotadas por las refinarias. Los intentos realiza
5. dos para refinar estos materiales pesados han demos-
trado, para la mayor parte de ellos, que se debe rea
lizar el proceso de elaboración con tanto rigor que
resulta inatractivo. Estos materiales pesados dan -
rendimientos relativamente bajos de productos utili-
10. zables. Los procedimientos normales de refinado no
los convierten en cantidades económicas de productos.
En general, el proceso normal de hidrocracking no -
convertirá eficazmente dichos hidrocarburos pesados
en productos útiles. Por consiguiente, el objeto -
15. principal del presente invento es proporcionar un ca
talizador que se pueda usar para convertir de una for
ma efectiva los gasoils e hidrocarburos residuales pe
sados, de elevada temperatura de ebullición, en pro
ductos más útiles y al procedimiento en el que se -
20. utiliza dicho catalizador.

- Los residuos de hidrocarburos son,
en su mayor parte, sub-productos de procesos de elabo
ración que se han realizado para obtener otros pro
ductos del petróleo. Los fueloils residuales son -
25. ejemplos de tales residuos de hidrocarburos. Los fue
loils residuales tienen densidades que pueden osci
lar entre 8,9 y 23,5°API, puntos de ignición del or
den de 65,5°C a 232,2°C, aproximadamente, y tempera
turas de fluidez crítica del orden de 48,3°C a 10,0°C,
30. aproximadamente. Sus residuos de carbono Conradson



pueden quedar comprendidos dentro de los límites del 0,1 al 11,5%, aproximadamente, y sus puntos de ebullición pueden ser del orden de unos 148,8°C a unos 593,3°C. Estos fueloils residuales han sido empleados

5: generalmente para suministrar calor.

Las fracciones más pesadas de los diversos crudos de petróleo contendrán cantidades - apreciables de azufre y nitrógeno, así como algunos de los denominados metales pesados. Por ejemplo, un

10. crudo reducido al vacío puede contener hasta 500 partes por millón de vanadio y hasta 100 partes por millón de níquel. Los metales de este tipo pueden afectar de una forma deletérea la duración de cualquier catalizador mediante el cual se elaboran los hidro-

15. carburos que contienen los citados metales. Para mejorar las fracciones más pesadas de un crudo del petróleo, se necesita finalmente extraer una parte del nitrógeno de la fracción de gasoil pesado y una cantidad sustancial de los metales pesados de la fracción

20. que tenga una temperatura de ebullición superior a 343,3°C enviándose normalmente este último material a una torre de cracking catalítico para que sufra un tratamiento adicional.

25. El proceso de hidrogenación puede emplearse para mejorar las fracciones de petróleo - más pesadas y convertirlas en productos utilizables. Comprende la operación el poner en contacto el material de hidrocarburo en elaboración con un catalizador apropiado en condiciones apropiadas y en presencia

30. de hidrógeno. El desarrollo sobresaliente del -



- "reforming" catalítico (reformado) y las grandes cantidades de hidrógeno resultantes del mismo han dado un gran impulso al procedimiento de hidrogenación al hacerlo económicamente atractivo. En este proceso -
5. de elaboración, no solamente se extrae una gran cantidad de azufre y un gran porcentaje de nitrógeno del material de hidrocarburo, sino que también se somete el material de hidrocarburo a hidrocracking para que de algunos productos de hidrocarburo utilizables.
10. El hidrocracking es un término general aplicado a los procesos de refinado de petróleo que emplean hidrogenación destructiva por los que los materiales de hidrocarburo que tienen pesos moleculares relativamente elevados se convierten en hidrocarburos de peso molecular inferior a temperaturas elevadas y a grandes presiones en presencia de un catalizador apropiado y de un gas con contenido de hidrógeno.
15. El hidrógeno se consume en la conversión de nitrógeno orgánico en amoníaco y el azufre se convierte en sulfuro de hidrógeno, en la disociación de compuestos de elevado peso molecular en compuestos de -
20. peso molecular inferior y en la saturación de olefinas y otros compuestos insaturados.
25. Se han descubierto catalizadores apropiados para el proceso de hidrogenación de fracciones de hidrocarburos que hiervan a temperaturas - del orden de las temperaturas de ebullición del gasoil ligero. En este tratamiento de hidrogenación, el material de alimentación se hidrogena de una forma
30. destructiva a un material de peso molecular infe-



rrior. Corrientemente dichos catalizadores comprenden el cobalto, molibdeno y sus óxidos y sulfuros sobre un soporte sólido de óxido inorgánico como es la alúmina. No obstante, esos catalizadores no convertirán eficazmente los citados materiales de hidrocarburos pesados como son los gasoils pesados y los residuos de hidrocarburos. Hemos descubierto ahora un catalizador que convierte los gasoils pesados y los residuos de hidrocarburos en materiales más útiles y un procedimiento de hidrogenación que utiliza dicho catalizador.

En pocas palabras, hemos preparado un catalizador que es sorprendentemente útil para el tratamiento de hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos. Este catalizador es una composición catalítica sólida que comprende al menos un componente de hidrogenación en un soporte de óxido inorgánico sólido que comprende alúmina de gran diámetro de poro con un área superficial del orden de 150 a 500 m², aproximadamente, por gramo y un diámetro de poro, por término medio, del orden de unos 100 a unos 200 angstroms, Apropiadamente este catalizador comprende un metal de hidrogenación del Grupo VI-A de la Tabla periódica y un metal de hidrogenación del Grupo VIII de la Tabla Periódica sobre una alúmina de gran diámetro de poro con un área superficial del orden de unos 150 a unos 500 m²/gm y un diámetro de poro, por término medio, del orden de unos 100 a unos 200 angstroms, La Tabla periódica a la que nos referimos se publicó en la página 2 de la pu



blicación "Modern Aspects of Inorganic Chemistry" H. J. Emeleus y J.S. Anderson, D. Van Norstrand Company, Inc., Ciudad de Nueva York, 1949.

5. También hemos preparado una composición catalítica sólida en la que el soporte se caracteriza además porque se suspende un tamiz molecular zeolítico en la matriz de la alúmina y hemos descubierto que este catalizador es eficaz para el tratamiento por hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos.

10. Se podrán entender más fácilmente nuestro catalizador y el procedimiento en el que se emplea dicho catalizador estudiando la descripción siguiente y el gráfico adjunto. El gráfico representa en ordenadas, las actividades de desnitrogenación de cuatro catalizadores, tres de los cuales son representativos de nuestro invento, cuyas actividades se han obtenido en condiciones de tratamiento del material por hidrogenación, y en abscisas las horas de funcionamiento.

15. Hemos preparado un catalizador que se puede usar para el tratamiento de hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos. Este catalizador comprende normalmente un metal de hidrogenación del Grupo VI-A de la Tabla Periódica y un metal de hidrogenación del Grupo VIII de la Tabla Periódica sobre un soporte de óxido inorgánico sólido que comprende alúmina de poro de gran diámetro con un área de superficie del orden de unos 150 a unos 500 m²/gm y un diámetro de poro, por término medio,



- del orden de unos 100 a unos 200 angstroms. Es conveniente que dicha alumina se halle en una de sus bien conocidas formas catalíticamente activas, como es la alumina gamma. Aunque esta alumina pueda hallarse -
5. en estado puro, también puede contener pequeñas cantidades de otros óxidos que sean inertes en las condiciones en que hallan de emplearse. Dicha alumina puede contener una pequeña cantidad de sílice para -
10. conseguir estabilidad sin crear efectos indeseables en nuestro proceso de elaboración. Es deseable que la cantidad de sílice se halle comprendida entre un 1 a un 10%, en peso, aproximadamente. Es esencial - que la alumina de nuestro catalizador tenga grandes -
15. diámetros de poro. El diámetro de poro por término medio de la alumina deberá ser del orden de unos 100 a unos 200 angstroms, siendo conveniente que se halle comprendido entre 125 y 180 angstroms y, preferi-
blemente, entre 135 y 160 angstroms; el área super-
ficial deberá ser del orden de unos 150 a unos 500 -
20. m²/gm, convenientemente de unos 300 a unos 350 m²/gm y, preferiblemente de unos 320 a unos 340 m²/gm. Se pueden adquirir alúminas apropiadas de los fabricantes de catalizadores de "reforming" (reformado). Por ejemplo, las alúminas de tipo HF que tienen áreas su-
perficiales comprendidas entre 300 y 350 m²/gm pue-
den adquirirse de la Nalco Chemical Company. Estas alúminas de tipo HF pueden obtenerse con volúmenes de poro que varían de unos 0,54 cm³/gm a unos 2,36 cm³/gm y diámetros de poro por término medio, correspon-
dientes, del orden de unos 72 a unos 305 angstroms,
- 25.
- 30.



Por consiguiente, esas alúminas Nalco de tipo HF que poseen las propiedades físicas deseadas resultan apropiadas como soporte de óxido inorgánico de nuestro catalizador.

5. La alúmina deseada para soporte de nuestro catalizador tiene un diámetro de poro por término medio mucho mayor que las alúminas usadas en catalizadores de tipo corriente. El empleo de alúmina con un gran diámetro de poro por término medio en un catalizador para el proceso de hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos dá por resultado un catalizador que posee una actividad de desnitrogenación mejorada, una mejor actividad de desulfuración y una mejor actividad de conversión de hidrocarburos.
- 10.
- 15.

- Hemos averiguado que una modalidad apropiada de nuestra composición catalítica sólida comprende un metal de hidrogenación del Grupo VI-A de la Tabla Periódica y un metal de hidrogenación del Grupo VIII de la Tabla Periódica sobre un soporte de óxido inorgánico de una alúmina con gran diámetro de poro del orden, por término medio, de 100 a 200 angstroms, y un área superficial del orden de unos 150 a unos 500 m²/gm. Las cantidades combinadas de los metales de hidrogenación son del orden de aproximadamente un 3 a un 35% en peso basado en dicha composición. Normalmente el metal de hidrogenación del Grupo VI-A es molibdeno y el metal de hidrogenación del Grupo VIII es cobalto. Cuando estos dos metales son los componentes de la hidrogenación, el molibdeno deberá hallarse presente en una cantidad del orden de un 4,5
- 20.
- 25.
- 30.



- a un 25% en peso, aproximadamente, calculado como trióxido de molibdeno y basado en dicha composición y el cobalto deberá hallarse presente en una cantidad del orden de un 1,3 a un 5,2%, en peso, calculado como óxido de cobalto y basado en dicha composición.
5. Una modalidad típica de nuestro catalizador comprende un 3% en peso de cobalto y un 14% en peso de molibdeno, calculándose ambos metales como óxidos, sobre una alúmina de gran diámetro de poro por término medio del orden de 100 a 200 angstroms y un área superficial del orden de 150 a 500 m²/gm. Una modalidad preferida de nuestro catalizador comprende un 3%, en peso, de cobalto y un 14% en peso, de molibdeno, calculándose ambos metales como óxidos, sobre una alúmina de gran diámetro de poro con un diámetro por término medio del orden de 125 a 180 angstroms, aproximadamente, y un área de superficie del orden de unos 300 a unos 350 m² por gramo.
- 10.
- 15.
- Hemos averiguado además que nuestra composición catalítica mejora si se suspende un tamiz molecular zeolítico en la matriz de la alúmina. El tamiz molecular puede hallarse presente en una cantidad del orden de aproximadamente de un 1 a un 50% en peso basado en el peso combinado de tamiz y alúmina. Preferiblemente, el tamiz molecular se halla presente en una cantidad comprendida entre un 5 y un 30% en peso, aproximadamente, basado en el peso combinado de tamiz y alúmina.
- 20.
- 25.
- Los tamices moleculares zeolíticos se componen de silicatos alúminicos, metálicos, cris-
- 30.



talinos y porosos. La estructura zeolítica existe como una red de cavidades de silicato aluminico de tamaño relativamente pequeño, que se hallán interconectadas por numerosos poros más pequeños. Estos poros tienen esencialmente un diámetro uniforme en su sección transversal más estrecha. En general, este diámetro uniforme cae dentro de los límites de 4 a 15 - angstroms. Básicamente, la red de cavidades es una red rígida, tridimensional e iónica de tetraedros de sílice y alúmina. Estos tetraedros están entrelazados mediante la participación de átomos de oxígeno. En la estructura cristalina hay incluidos cationes para equilibrar la electrovalencia de los tetraedros. Son ejemplos de tales cationes un ión metálico, un ión de amonio y un ión de hidrógeno. Se puede intercambiar un catión bien entera o parcialmente por otro catión. Este cambio de catión se consigue convenientemente empleando técnicas de cambio de iones.

Tanto las arcillas de silicato aluminico cristalino como los silicatos aluminicos amorfos pueden distinguirse fácilmente de las zeolitas. Las arcillas de silicato aluminico cristalino, v.g., bentonita, tienen estructuras bidimensionales. Los silicatos aluminicos amorfos, v.g., un catalizador de fraccionación de sílice-alúmina sintético, tienen estructuras aleatorias.

En el caso de que se trate de un tamiz molecular zeolítico particular los poros pueden variar de tamaño reemplazando al menos parte de los cationes intercambiables con otros iones apropiados.



dos. Esas zeolitas pueden usarse con fines de deshidratación, con fines catalíticos y con fines de hidrocarburos.

- En el catalizador que proponemos
5. pueden usarse tamices moleculares naturales o sintéticos. Son ejemplos de tamices moleculares naturales la erionita, mordenita, chabacita, faujasita, melinita y la forma cálcica de la analcita. Como ejemplos de tamices moleculares zeolíticos sintéticos podemos
10. citar los del tipo X, Tipo Y, Tipo A, Tipo D, Tipo L, Tipo R, Tipo S y Tipo T. Se pueden activar los tamices moleculares zeolíticos extrayendo de los tamices la mayor parte del agua de cristalización. La Industria Química ya conoce las características de los tamices moleculares naturales y sintéticos y el método
15. de su preparación.

- El catalizador para el tratamiento de hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos, según se propone en la presente memoria, se puede preparar incorporando los metales de
20. cobalto y molibdeno en el soporte de alumina mediante el uso de una solución acuosa de un compuesto térmicamente disgregable del metal particular. En el caso del cobalto se puede usar una solución de nitrato de cobalto, acetato de cobalto, formato de cobalto o una solución del compuesto metálico y un agente soluble capaz de formar iones complejos, para impregnar el cobalto en el soporte de alúmina. En el
25. caso del molibdeno, se puede usar una solución acuosa de heptamolibdato de amonio o una solución de un
- 30.



- trióxido de molibdeno en etanolamina, para impregnar el molibdeno en el soporte. Después de estas impregnaciones, el material resultante se seca y calcina. En el caso en que se suspenda un tamiz molecular en la alúmina, el soporte del catalizador se prepara reduciendo la zeolita a un tamaño pequeño de partícula, mezclando las partículas de zeolita con el hidrogel de alumina y secando la mezcla resultante. Entonces se pueden impregnar el cobalto y el molibdeno en el soporte que comprende el tamiz molecular suspendido en la alúmina mediante las técnicas expuestas anteriormente. El catalizador resultante puede usarse en condiciones de hidrogenación apropiadas para convertir los hidrocarburos de elevadas temperaturas de ebullición en compuestos de peso molecular inferior, algunos de los cuales pueden emplearse como combustibles para motores y calefacción.
- 5.
- 10.
- 15.

Aunque nuestro catalizador resulta particularmente apropiado para el proceso de hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos, también se puede usar para el proceso de hidrogenación de gasoil ligero, aceites de ciclo catalítico ligeros y otros productos similares.

20.

El catalizador descrito anteriormente puede emplearse en el proceso de hidrogenación de gasoils pesados y residuos de hidrocarburos. En este proceso no es necesario extraer los metales pesados tales como el vanadio y el níquel. Por ejemplo, se pueden tolerar hasta 300 partes por millón de vanadio y 100 partes por millón de níquel. Además, no

25.

30.



- es necesario extraer el nitrógeno del material de -
alimentación antes de realizar el proceso de nuestro
invento. Se puede tolerar un total de contenido de
nitrógeno de más de 6.000 partes por millón. Nuestro
5. proceso de hidrogenación se realiza a una temperatu-
ra del orden de unos 398,8°C a unos 454,4°C y prefe-
riblemente a una temperatura comprendida entre 410,0°C
y 440,5°C y a una presión del orden de 70,30 a 210,9
kgs/cm², aproximadamente, preferiblemente de 84,36 a
10. 154,67 kgs/cm². La carga de hidrocarburo se añade a
una velocidad de paso del líquido horaria del orden
de unos 0,25 a 5,0 volúmenes de hidrocarburo por ho-
ra por volumen de catalizador, preferiblemente de 0,5
a 1,5 volúmenes, aproximadamente, de hidrocarburo por
15. hora por volumen de catalizador. Se añade hidrógeno
a una velocidad del orden de 85 a 1.415 metros cúbicos
de hidrógeno por barril de hidrocarburo, preferi-
blemente de 169,9 a 566,3 metros cúbicos de hidróge-
no por barril de hidrocarburo. La presión parcial -
20. del hidrógeno es de un 80% por lo menos de la presión
de elaboración.

Nuestro procedimiento puede rea-
lizarse en instalaciones normales que hayan sido dise-
ñadas para soportar las condiciones de elaboración -
del mismo. No son necesarios nuevos aparatos de se-
paración y recuperación.

Nuestro procedimiento puede emplear-
se para mejorar fracciones de hidrocarburos de tempe-
ratura de ebullición elevada. Es particularmente ú-
til para convertir aquéllas cargas de hidrocarburo -



que se compongan principalmente de hidrocarburos que hierven por encima de 343,3°C. Un ejemplo de este tipo de hidrocarburos es un crudo de Ciro que contiene un 69,8 por ciento en volumen de material cuya temperatura de ebullición es de 343,3°C por lo menos y que tiene una densidad de 8,9°API, un contenido de azufre del 4,5% en peso y que contiene 230 partes por millón de vanadio y 70 partes por millón de níquel.

5. En el ejemplo que se expone a continuación se utilizó un crudo similar de alimentación.

10.

En estos diversos materiales de hidrocarburo existen metales pesados en forma de compuestos. Durante las reacciones de la hidrogenación, esos compuestos que contienen metales se descomponen y los metales se depositan posteriormente en el catalizador y en el coque. El coque y metales pueden extraerse empleando técnicas apropiadas de regeneración; o, si existen las condiciones apropiadas, puede resultar ventajoso tirar el catalizador gastado.

15.

20.

EJEMPLO

Se prepararon seis catalizadores diferentes. Estos catalizadores se denominarán en adelante Catalizadores A a F, definiéndose a continuación cada uno de ellos y describiéndose su preparación.

25.

El Catalizador A contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina del tipo descrito en la reedición de patente norteamericana 22.196. El cataliza

30.



- dor A se preparó mezclando 29,5 gms de nitrato de cobalto con 2,770 gms del sol de alúmina necesario en 300 ml de agua. A esta mezcla se añadieron 51 gms de heptamolibdato de amonio en 300 mililitros de agua caliente. La adición de esta solución con contenido de molibdeno gelificó el sol de alúmina. Se desecó el gel en atmósfera de aire a una temperatura de aproximadamente 121,1°C durante 16 horas. El polvo resultante se aglomeró en nódulos de 3,18 x 3,18 mm. Posteriormente se calcinaron estos nódulos en atmósfera de aire a una temperatura de unos 537,7°C por espacio de unas 6 horas
- 5.
- 10.

- El catalizador B contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina que tenía en suspensión un 25 por ciento en peso de un tamiz molecular de Tipo Y intercambiado con amonio basado en el peso, de dicho soporte. El catalizador B se preparó mezclando 41,5 gramos de tamiz molecular de Tipo Y intercambiado con amonio con 2.080 gms de sol de alúmina del tipo expuesto en la Reedición de Patente Norteamericana 22.196. Entonces se añadió una solución de cobalto que contenía 29,5 gms de nitrato de cobalto a la mezcla resultante, Después se añadió una solución de molibdato que se había preparado previamente añadiendo 49 gms de heptamolibdato de amonio en 500 mililitros de agua. La solución de molibdato gelificó el sol. El gel resultante se desecó en atmósfera de aire a una temperatura de unos 121°C durante 16 horas. Se aglomeró
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



el polvo resultante con Sterotex y se ^{30 MIN.} calcinó posteriormente en atmósfera de aire a una temperatura de unos 537°C por espacio de 6 horas.

5. El catalizador C contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina de tipo Nalco HF. El Catalizador C se preparó aumentando el contenido de molibdeno y el contenido de cobalto de un catalizador que contenía un 3 por ciento en peso de óxido de cobalto y un 14 por ciento en peso de trióxido de molibdeno obtenido de la Nalco Chemical Company. Se preparó una solución añadiendo 18,2 gms de heptamolibdato de amonio y 6,8 gms de nitrato de cobalto en unos 170 ml de agua; entonces se impregnaron con esta solución 189 gms del catalizador de la Nalco. Después se desecó el catalizador impregnado en atmósfera de aire a una temperatura de unos 121°C por espacio de 16 horas y se calcinó posteriormente en atmósfera de aire a una temperatura de unos 537°C durante 6 horas.

25. El Catalizador D contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina en cuya matriz se habían suspendido tamices moleculares de tipo Y intercambiados con amonio. El contenido de tamiz molecular del soporte era del 5 por ciento en peso. Este catalizador se preparó mezclando 114 gramos de tamices moleculares de tipo Y intercambiados con amonio con 1.770 gramos de hidrogel de alúmina tipo HF de la Nalco (peso sobre una -



base seca). Después de haberse mezclado suficientemente, se desecó por pulverización la mezcla resultante a 121°C. El cobalto y molibdeno se impregnaron en el preparado mediante técnicas industriales corrientes.

5.

El catalizador E contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina en el que se habían suspendido tamices moleculares de tipo Y intercambiados con amonio. El contenido de tamiz molecular del soporte era del 10 por ciento. El catalizador se preparó mezclando 340 gramos de tamiz molecular de tipo Y intercambiado con amonio con 1.544 gramos de hidrogel de alúmina de tipo HF de la Nalco (peso sobre una base seca). Después de haberse mezclado suficientemente la mezcla resultante se desecó por pulverización a 121°C. El cobalto y molibdeno se impregnaron en el preparado mediante técnicas industriales corrientes.

10.

15.

El catalizador F contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina en el que se habían suspendido tamices moleculares de tipo Y intercambiados con amonio. El soporte contenía un 25 por ciento en peso de tamices moleculares. El catalizador F se preparó mezclando 568 gramos de tamices moleculares de Tipo Y intercambiados con amonio con 1.316 gramos de hidrogel de alúmina tipo HF de Nalco (peso sobre una base seca). Entonces se desecó la mezcla resultante por pulverización a una temperatura de unos 121°C.

20.

25.

30.

El catalizador F contiene un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como metales, sobre un soporte de alúmina en el que se habían suspendido tamices moleculares de tipo Y intercambiados con amonio. El soporte contenía un 25 por ciento en peso de tamices moleculares. El catalizador F se preparó mezclando 568 gramos de tamices moleculares de Tipo Y intercambiados con amonio con 1.316 gramos de hidrogel de alúmina tipo HF de Nalco (peso sobre una base seca). Entonces se desecó la mezcla resultante por pulverización a una temperatura de unos 121°C.



El cobalto y molibdeno se impregnaron en el preparado mediante técnicas industriales corrientes.

5. Los citados catalizadores se probaron de una forma individual en una planta piloto para determinar si reducirían satisfactoriamente el contenido de nitrógeno y azufre a un residuo de vacío. Este residuo de vacío era en esencia un crudo reducido al vacío. Sus propiedades físicas se resumen en la tabla siguiente.

10.

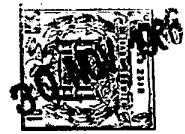
Densidad, °API	10,9
+ ASTM IBP, °C	537,7+
Residuos carbonosos, % en peso	17
Azufre, % en peso	1,3
Temperatura de fluidez crítica, °C	46,1°C
Viscosidad	
++ SSF aprox. 135°C	125
++ SSF aprox. 162,7°C	43
Total de nitrógeno, ppm	6.300
Metales ppm	
Alúmina	5,4
Calcio	20
Hierro	18
Magnesio	6,2
Sodio	75
Niquel	41
Vanadio	66

+ ASTM = American Society for Testing Materials
IBP = Temperatura de ebullición inicial

++ SSF = Segundos Saybolt.

El reactor de la planta piloto tenía un diámetro de 15,88 mm y cuando se llenó con 40 cm³ de catalizador, la profundidad del lecho catalizador era de 213,3 mm. Se cargó un catalizador particular en este reactor.

15. Se supone que el cobalto y el molibdeno en cada uno



- de estos catalizadores se hallaban presentes en forma de óxidos, puesto que el catalizador se había calcinado en atmósfera de aire a 537,7°C antes de ser cargado. Cuando se hubo puesto en el reactor un catalizador particular, éste se calentó a una temperatura de unos 371°C en atmósfera de nitrógeno a una presión casi atmosférica. Entonces se pasó sobre el catalizador un chorro de hidrógeno que contenía un 8 por ciento en volumen de sulfuro de hidrógeno a una presión de 7,03 kgs/cm² a velocidad uniforme de forma que pasaran 0,1133 m³ de la mezcla del gas sobre el catalizador en una hora. La instalación con el catalizador en una atmósfera de la mezcla de gas se calentó entonces de 371°C a 398,8°C y posteriormente se aumentó la presión con hidrógeno a 98,43 kgs/cm². A la presión del hidrógeno de 98,43 kgs/cm² se introdujeron chorros de hidrógeno e hidrocarburo de una sola vez en el reactor. El hidrocarburo se cargó en el reactor a una velocidad de paso de líquido por hora de aproximadamente 0,6 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador y se añadió el hidrógeno a la velocidad de aproximadamente 0,1133 m³ de hidrógeno por hora (aproximadamente 5.663 m³ de hidrógeno por barril de hidrocarburo). Después de que el catalizador se hubo hallado en la corriente durante 20 horas, se elevó la temperatura de 398,8°C a 432°C y se mantuvo a esta última temperatura durante el resto de la prueba. Se continuó con cada prueba por espacio de 2 a 4 días. Se valoró el mantenimiento de actividad de los catalizadores en el tiempo
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



po que duró la prueba. En cada una de estas pruebas se tuvieron en consideración la actividad de desnitrogenación, actividad de desulfuración, o ambas, Puesto que los datos anteriores han indicado que la desnitrogenación para este tipo de material de carga particular sigue un mecanismo de reacción de orden cero y que la desulfuración sigue un mecanismo de reacción de primer orden, se pudieron calcular las constantes de velocidad para la desnitrogenación y desulfuración que tuvieron lugar en una prueba particular. Tanto la actividad de desnitrogenación como la de desulfuración se calcularon como 100 veces la proporción de la constante observada en la reacción particular de una prueba particular dividido por la constante de velocidad normal.

En el gráfico se presentan los resultados de las pruebas con los Catalizadores A, B, C y F, que corresponden a las curvas 1, 2, 3 y 4 respectivamente, cuyo gráfico muestra la actividad de desnitrogenación de cada uno de estos catalizadores a lo largo de la prueba particular. La actividad de desnitrogenación del Catalizador A, cuyo catalizador tiene un soporte de alúmina utilizado en técnicas anteriores al invento, es inferior a la de los otros tres catalizadores incluyendo el catalizador C. El catalizador C tiene un soporte de alúmina de tipo HF de la Nalco. El catalizador C y el Catalizador B que contenían alúmina corriente y un 25 por ciento en peso de tamices moleculares, basado en el soporte, tienen actividades de desnitrogenación casi simila-



res; no obstante, el catalizador F, que contiene alúmina de tipo HF de la Nalco y un 25 por ciento en peso de tamices moleculares, basado en el soporte, tiene una actividad de desnitrogenación superior en mucho a las de los otros catalizadores.

5.

Además de los resultados expuestos en el gráfico, estas pruebas proporcionaron datos que indican que las actividades de desulfuración de estos cuatro catalizadores son esencialmente equivalentes.

10.

Los resultados de las pruebas realizadas usando los Catalizadores D, E y F indican - que cambiando el contenido de tamiz molecular del catalizador del 5 por ciento en peso en el catalizador

15.

D al 25 por ciento en peso en el catalizador F no se afecta apreciablemente la actividad de desnitrogenación del catalizador. Estas cantidades de tamices moleculares se basan en el soporte. En cada uno de los catalizadores D, E y F se empleó alúmina de tipo HF de la Nalco.

20.

Los resultados de las pruebas anteriores indican que nuestra composición catalítica ofrece diversas ventajas sobre las empleadas en técnicas anteriores al invento para el tratamiento de hidrogenación de gasoils pesados y residuos del petróleo.

25.

En una modalidad específica de nuestro procedimiento para el tratamiento de hidrogenación de residuos de hidrocarburos, se introducen aproximadamente 71.000 barriles por día (BSD) de una fracción

30.

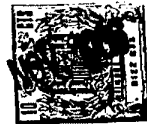


- de crudo reducido a presión atmosférica de un crudo de Ciro en la zona de la reacción. El crudo antes de tratar tiene un contenido en azufre del 3,6 por ciento en peso y una densidad de 17,7^oAPI; la fracción -
5. de crudo reducido a presión atmosférica tiene un contenido en azufre del 4,5 por ciento en peso y una densidad de 9,3^oAPI. También se introducen en la zona de reacción 3.611.000 m³ de hidrógeno por día y 169,9 m³ de gas de reciclaje por barril de hidrocarburo elaborado.
10. Las condiciones de elaboración en la zona de reacción comprenden una temperatura de unos 426,6^oC una presión de unos 105,46 kgs/cm² y una velocidad de paso de líquido por hora de 0,7-1,4 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador. El
15. catalizador empleado es un catalizador que comprende un 3 por ciento en peso de cobalto y un 14 por ciento en peso de molibdeno, calculados como óxidos, sobre un soporte de alúmina de tipo HF de la Nalco.

Se obtienen aproximadamente 104.250

20. BSD de Crudo de Ciro reformado. Este crudo de Ciro reformado tiene un nivel de azufre de 1,5 por ciento en peso de azufre y una densidad de 28,9^oAPI. A pesar de que el crudo reducido a presión atmosférica -
25. cargado en la zona de la reacción está compuesto de aproximadamente un 95% de material con una temperatura de ebullición de 343,3^oC por lo menos, el producto tiene solamente un 67% de material que hierva a temperaturas superiores a los 343,3^oC.

- Debe entenderse que los ejemplos
30. y modalidades específicas del invento, expuestos en



la presente memoria, tienen fines ilustrativos solamente y en modo alguno limitan el alcance del mismo.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en norteamérica con fecha 30 de noviembre de 1.965, bajo el número Ser. no. 510.656, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido Invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA HIDRORREFINAR HIDROCARBUROS PESADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento catalítico para hidrorrefinar hidrocarburos pesados, caracterizado porque comprende el poner en contacto dichos hidrocarburos pesados con hidrógeno en presencia de un catalizador, que comprende un metal de hidrogenación del Grupo VIA de otro metal de hidrogenación del Grupo VIII de la Tabla periódica sobre un soporte de óxido inorgánico sólido que comprende una alúmina con un diámetro de poro del orden de unos 100 a unos 200 angstroms, y con área de superficie del orden de unos 150 a unos 500 metros cuadrados por gra-
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- mo, a una temperatura del orden de unos 398,8°C a -
unos 454,4°C, a una presión de trabajo, del orden de
unos 70,30 kgs/cm² a unos 210,92 kgs/cm², una presión
parcial del hidrógeno de por lo menos un 80% de la -
5. citada presión de trabajo, una velocidad horaria de
paso del líquido del orden de unos 0,25 a unos 5,0 -
volúmenes de hidrocarburo por hora y por volumen de
catalizador y una velocidad de adición de hidrógeno
del orden de unos 85 m³ a unos 1.416 m³ de hidrógeno
10. por barril de hidrocarburo.
- 2ª.- Procedimiento, según la rei-
vindicación 1, caracterizado porque dicho soporte -
tiene del 1 al 50 por ciento en peso, basado en dicho
soporte, de tamiz molecular zeolítico mezclado con -
15. dicha alúmina.
- 3ª.- Procedimiento, según la rei-
vindicación 2, caracterizado porque dicho tamiz mole-
cular ha sido cambiado de ión con una sal elegida del
grupo consistente en sales de metal alcalino y sales
20. de metal alcalinotérreo.
- 4ª.- Procedimiento, según la rei-
vindicación 3, caracterizado porque dicho tamiz mole-
cular se halla presente en la forma de hidrógeno.
- 5ª.- Procedimiento, según la rei-
25. vindicación 1, caracterizado porque el metal del Gru-
po VIA es molibdeno presente en una cantidad de apro-
ximadamente de un 4,5 a un 26 por ciento en peso cal-
culado como trióxido de molibdeno, basado en dicha -
composición y el metal del grupo VIII es cobalto pre-
30. sente en una cantidad de aproximadamente de un 1,3 a



un 5,2 por ciento en peso calculado como óxido de - cobalto y basado en dicha composición.

5. 6^a.- Procedimiento catalítico para hidrorrefinar hidrocarburos pesados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y planos adjuntos.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

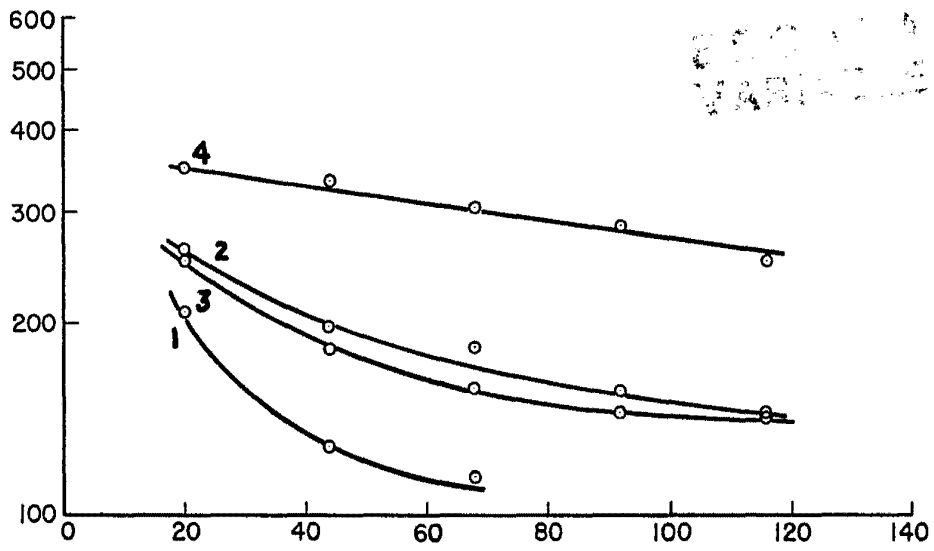
Madrid,

30 NOV. 1936

STANDARD OIL COMPANY,

A. GOMEZ AC BO Y MODEI
P. D. Firmador: F. Hernández Ruiz

A large, complex handwritten signature scribble that overlaps the typed text of the document, including the date and the name of the signatory.



Madrid
Firmado: E. Escobar