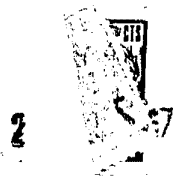


345516



345516

C10 G 00/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS
POUR CATALYSE.

RESIDENCIA: 4, Avenue de Bois Préau, -92-RUELL-
MALMAISON (Hauts-de-Seine) FRANCIA.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE
HIDROCARBUROS".

Prioridad: Patente n.º del

ES.



345516

1 Se ha propuesto ya utilizar, en la conversión o
el refinado de los hidrocarburos, catalizadores formados
de sílice, de alúmina y de metales de los grupos VIII y
eventualmente VI o de sus óxidos o sulfuros. Estos cata-
5 lizadores se han utilizado en reacciones tan diversas como,
por ejemplo, la hidrodeshidrosulfuración, la hidrodeshidrogenación
y la hidrodestilación destructiva ("hydrocracking")
de los hidrocarburos. Ahora bien, si bien estos cataliza-
dores permiten convertir eficazmente las fracciones pesa-
10 das de hidrocarburos en fracciones ligeras tales como la
gasolina, no se hallan en cambio adaptados a la fabrica-
ción selectiva de gas-oil de índice Diesel elevado por
"hydrocracking" de estas mismas fracciones pesadas.

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

20 Pues bien, se ha descubierto ahora que se pueden
obtener catalizadores que presenten simultáneamente una
duración de vida mejorada, una buena resistencia mecánica
y una mayor selectividad de obtención de destilados medios
(en particular gas-oil de índice Diesel elevado), cuando se
hace uso de catalizadores conseguidos por incorporación de
elementos catalíticos del grupo VIII con o sin elementos
25 del grupo VI, a una mezcla de un sol de sílice, obtenido
por neutralización de una solución acuosa de aluminio al-
calino o de sal de aluminio, cuya concentración se deter-
mine de modo que la suspensión obtenida contenga entre 40
y 80 g/litro de alúmina contada en Al_2O_3 . Finalmente, se
30 da forma al catalizador, se le seca y se le activa por cal

345516



1967

1 deo, en la forma usual.

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

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

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

15 Es esencial respetar las condiciones citadas de concentración, de valor pH y de temperatura para la formación del gel de alúmina.

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

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

20 Los catalizadores obtenidos del modo indicado poseen simultáneamente una superficie específica elevada y un volumen macroporoso importante. Estos catalizadores tienen, en efecto, después de la activación, un volumen poroso total superior a 0,6 cm³/gramo, comprendido de preferencia entre 0,75 y 1,1 cm³/gramo con 40 a 70 % de este volumen correspondiente a poros de diámetro iguales o superiores a 0,05 micra, representando los poros de diámetros comprendidos entre 0,05 y 1 micra por lo menos un 30 % y de preferencia 40 % por lo menos de este volumen total, y estando comprendido el peso de elementos activos del ca

25

30



1 talizador (metales, óxidos y/o sulfuros) entre 1 y 40 %.
La superficie específica es elevada, superior a 250 m²/g.

5 Como precursores, se utilizarán, por ejemplo, sales o complejos usuales de molibdeno, de tungsteno, de níquel, de cobalto y/o de hierro.

Los catalizadores preferidos contienen:

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

10 b) 2 a 8 % de cobalto o níquel (expresado en CoO ó NiO), 10 a 30 % de molibdeno (expresado en MoO₃), 5 a 40 % de sílice y 22 a 83 % de alúmina.

c) 2 a 8 % de níquel (expresado en NiO), 10 a 30 % de tungsteno (expresado en WO₃), 5 a 40 % de sílice y 22 a 83 % de alúmina.

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

20 Es sabido que las reacciones de conversión o refinado de los productos petroleros producen presiones generalmente comprendidas entre 50 y 200 kg/cm², temperaturas de aproximadamente 340 a 450°C, velocidades espaciales comprendidas entre 0,1 y 6 volúmenes líquidos de carga por
25 volumen de catalizador y por hora y cantidades de hidrógeno gaseoso generalmente comprendidas entre 300 y 5000 litros por litro de carga líquida en las condiciones normales de temperatura y de presión.

30 Para la fabricación de un excelente gas-oil para motores, es interesante, sin embargo, operar en dos etapas



345516

1 sucesivas, constituyendo la primera un hidrotreatmento
y la segunda un "hydrocracking" o hidro-destilación des-
tructiva.

5 El reparto de poros de los catalizadores y los
volúmenes porosos pueden determinarse mediante métodos
clásicos. En particular, el volumen poroso total puede de-
terminarse mediante un piónómetro de helio y un porosí-
metro de mercurio. La distribución porosa puede darse por
porosimetría por mercurio a alta presión y baja presión.

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

Ejemplo 1

15 Se utiliza, como recipiente de reacción, una va-
sija de vidrio de forma cónica, de 250 cm^3 provista de un
pequeño agitador. En la parte baja estrecha, se hacen lle-
gar en continuo, por dos tubos;

20 - una solución de nitrato de aluminio contentiva
de una molécula gramo por litro, a razón de 780 cm^3 por
hora,

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

25 La precipitación tiene lugar en la parte inferior
del recipiente, donde el agitador asegura una homogeneiza-
ción muy rápida de la mezcla. En la parte alta y abocar-
dada del recipiente se sitúan los electrodos del pH-metro
que han de controlar la regularidad de la neutralización.
30 La solución de alúmina, después de cierto tiempo de per-
manencia en el recipiente de reacción, de 15 minutos por

345516

27



1 término medio, se vacía a un recipiente de depósito.

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

- pH de precipitación, $9 \pm 0,2$;
- concentración de la suspensión, 40 g/l Al_2O_3 ;
- temperatura de precipitación: 22°.

5
10 Se filtra 1,5 litro de suspensión por filtro a vacío. Se obtiene una torta de un grueso de 1 cm. aproximadamente, que se leva sobre filtro para eliminar el nitrato de sodio; se utilizan para ello 7 litros de agua a la que se añade 0,2 g/l de una solución concentrada de amoníaco. La torta, una vez creada, contiene un 14 % en peso de Al_2O_3 .

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

20 Se obtiene el catalizador por malaxado de 56 partes en peso (expresado en Al_2O_3) de la torta de gel de alúmina con 20 partes en peso (expresado en SiO_2) del sol de sílice. Se incorporan a continuación, siempre por malaxado, nitrato de níquel cristalizado, en proporciones correspondientes a 4 partes en peso de NiO, y molibdato de amonio, a razón de 20 partes en peso (expresado en MoO_3).

25
30 Se deseca parcialmente el producto para hacerlo apto para la extrusión, se le da forma por extrusión, se

345516



1 Se utiliza el catalizador presulfurado del ejemplo
1 en una operación de hidrorefinado de un destilado al va-
cío de Koweit que responde a las características siguien-
tes:

5

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

10 las condiciones de reacción son las siguientes:

- presión total	100 kg/cm ²
- temperatura	378°C
- velocidad (vol./vol./hora)	0,50
- volumen de hidrógeno (vol./ 15 vol de hidrocarburos)	1000

La conversión en $C_1 - C_2$ es igual a 0,3 %.

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

20

- Fracción $C_3 - 160°C$	3,05 % en peso
- Fracción 160-330°C	16,25 % en peso
- Fracción superior a 330°C	80,70 % en peso

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

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

índice Diesel: 45,

punto de fluidez : - 40°C.

30 El catalizador fué utilizado durante 5000 horas,
y regenerado después por combustión de los depósitos car-
bonosos. Después de regeneración y resulfuración según in-



345516

1 blemente menos buena que en el ejemplo 4. Además, la duración de la vida del catalizador no fué más que de 1800 horas.

Ejemplo 6

5 Se repite el ejemplo 4 en las condiciones siguientes:

- presión total 120 kg/cm²
- temperatura 395°C
- velocidad (vol./vol./hora) 0,5
- 10 - volúmen de hidrógeno (vol./vol. de hidrocarburos) 1000

La conversión en hidrocarburos C₁ - C₂ alcanzó 0,3 %.

Se obtuvo un efluente líquido constituido por:

- 15 - fracción C₃ - 160°C 8,4 % en peso
- fracción 160 - 330°C 26,6 % en peso
- fracción superior a 330°C 65 % en peso

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

20 Se utilizó el catalizador durante 5000 horas, y se regeneró después por combustión de los depósitos carbonosos. Después de regeneración y resulfuración, volvió a adquirir sus características iniciales, que conservó durante más de 3000 horas.

Ejemplo 7

25 La carta responde a las características siguientes:

- Destilación 350 - 600°C
- d₄¹⁵ 0,878
- 30 - S (% en peso) 0,45

345516

27

SEP



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

La conversión en $C_1 - C_2$ alcanzó 0,25 %.

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

- fracción $C_3 - 160^{\circ}C$ 2 % en peso
- fracción 160 - $330^{\circ}C$ 12,9 % en peso
- fracción superior a $330^{\circ}C$ 85,1 % en peso.

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

Ejemplo 10

15 Se refiere este ejemplo al empleo del catalizador presulfurado del ejemplo 1 para el "hydrocracking" de una fracción que destila entre 330 y $610^{\circ}C$, obtenida por hidrotreatmento de un destilado bajo vacío ($400 - 650^{\circ}C$) de petróleo bruto. Esta fracción presenta las características siguientes:

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

Las condiciones de reacción son las siguientes:

- temperatura $380^{\circ}C$
- presión total 110 kg/cm^2
- velocidad (vol./vol./hora) 0,5
- 25 - volumen de hidrógeno (vol./vol. de hidrocarburos) 1000.

La conversión en $C_1 - C_2$ es igual a 0,30 %.

El producto líquido, de densidad igual a 0,825, está constituido por:

- 30 - fracción $C_3 - 160^{\circ}C$ 11 % en peso



345516

- 1 - fracción 160 - 340°C 23 % en peso
- fracción superior a 340°C 66 % en peso.

La fracción 160 - 340°C constituye un excelente carburante "Diesel":

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

Ejemplo 11

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

Las condiciones operatorias son las del ejemplo 10.

La conversión en $C_1 - C_2$ es igual a 0,31 %.

Se obtiene un efluente constituido por:

- 15 - fracción $C_3 - 160°C$ 13 % en peso
- fracción 160 - 340°C 27 % en peso
- fracción superior a 340°C 60 % en peso.

La fracción 160 - 340°C presenta las mismas características que la del ejemplo 10.

20 Ejemplo 12

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

- 25 - temperatura 400°C
- presión total 120 kg/cm²
- velocidad 0,3
- volumen de hidrógeno inalterado

La conversión en $C_1 - C_2$ permanece inferior a 0,35 %.

Se obtiene:

- 30 - fracción $C_3 - 160°C$: 23,5 % del peso de la carga



- 1 - fracción 160 - 340°C : 47,5 % del peso de la carga
- 5 - fracción superior a 340°C : 29 % del peso de la carga.

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

En resumen la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Procedimiento de conversión de hidrocarburos, caracterizado por el hecho de que se hacen pasar estos hidrocarburos con hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 340 y 450°C, bajo una presión comprendida entre 50 y 200 kg/cm², sobre un catalizador que contiene esencialmente alúmina, sílice y, por lo menos, un elemento catalítico del grupo VIII, presentando este catalizador a un mismo tiempo una superficie específica superior a 250 m²/g y un volumen poroso total superior a 0,6 cm³/g con 40 a 70 % de este volumen poroso correspondiendo a poros de diámetros por lo menos iguales a 0,05 micra.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador presenta un volumen poroso total comprendido entre 0,75 y 1,1 cm³/g.

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador presenta poros de diámetros comprendidos entre 0,05 y 1 micra a razón de por lo menos 30 % de su volumen poroso total.

30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el cataliza-

345516



1 dor contiene igualmente un elemento catalítico del grupo VI.

5 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS".

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

Madrid, 27 de septiembre de 1967.

10

BERNARDO UNGRIA.
P.P.

15

20

25

30