

43 331.

P.- 39.392

File F-6936

350275

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MOBIL OIL CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 150 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SOMETER A CRAQUEADO HIDROGE-
NANTE UN MATERIAL DE ALIMENTACION DE ACEITE LU -
BRICANTE" (Clase Internacional C10g)



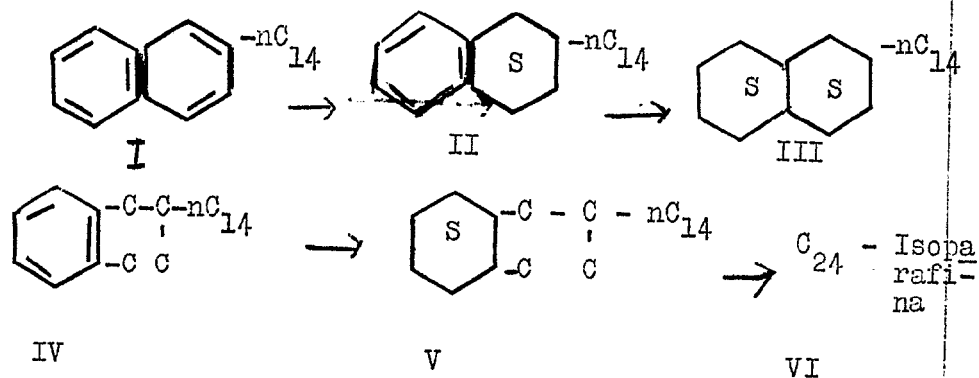
Esta invención se refiere al craqueado hidrogenante de materias primas de aceites lubricantes, especialmente los que contienen compuestos aromáticos polinucleares y aromáticos hidrogenados cíclicos, para aumentar su calidad para su empleo como componentes de aceites lubricantes especiales, por medio de la apertura del anillo y la formación de parafinas de cadena larga.

Las materias primas de aceites lubricantes contienen compuestos aromáticos polinucleares cíclicos y aromáticos hidrogenados, que son indeseables porque forman aceites de deficiente índice de viscosidad y tienden a formar lodos. El craqueado hidrogenante mejora la calidad de estos compuestos cíclicos no deseables, formando componentes de aceites lubricantes especiales de buen índice de viscosidad, convirtiéndolos en parafinas de cadena larga por medio de la apertura del anillo. Por tanto, es deseable someter a craqueado hidrogenante a estos materiales crudos de aceites lubricantes para convertirlos en productos más útiles. El craqueado hidrogenante implica generalmente el empleo de un catalizador de craqueado hidrogenante en la zona de reacción, juntamente con hidrógeno en exceso. Para craquear estos compuestos aromáticos polinucleares grandes para formar las parafinas de cadena larga deseada, el catalizador ha de ser capaz de realizar varias funciones específicas. Concretamente, el catalizador ha de ser capaz de hidrogenar el anillo aromático y ser capaz después de craquear los materiales saturados o parcialmente saturados hasta el punto de abrir el anillo, pero no hasta el punto de formar parafinas de peso molecular inferior. Así, pues la apertura del anillo es selectiva. Además, el catalizador



ha de ser capaz de facilitar la separación de azufre, ni-
trógeno y oxígeno presentes en estos materiales crudos lu-
bricantes, tales como los destilados a vacío pesados y los
residuos de petróleos crudos. El craqueado no selectivo
5 hace disminuir el peso molecular del producto y perjudica
la viscosidad. La hidrogenación del aceite lubricante cru-
do es insuficiente para darle las propiedades de viscosi-
dad deseadas, y la hidrogenación consume hidrógeno.

Un catalizador selectivo favorece la apertura
10 del anillo sin que tenga lugar un desprendimiento extensi-
vo de las cadenas laterales, de modo que el efecto global
es una reducción neta en el tanto por ciento de átomos de
carbono del anillo y un aumento en los átomos de carbono
parafínicos. La selectividad del catalizador determina
15 el rendimiento, viscosidad e índice de viscosidad del acei-
te lubricante a cada nivel de conversión. Un catalizador
superior dirige el craqueado hidrogenante hacia los produc-
tos preferidos IV, V y VI en la reacción ilustrada en las
ecuaciones siguientes



30



Cada uno de estos últimos contiene el mismo número de átomos de carbono por molécula que el hidrocarburo original, y representa un alcoholbenceno, un alcoholciclohexano y una isoparafina. Es deseable un catalizador que produzca predominantemente los anteriores hidrocarburos, incluso con cierta pérdida de átomos de carbono. La conversión de los tipos de compuestos presentes en los materiales crudos de aceites lubricantes, por ej. n-tetradecilnaftaleno, en los compuestos denominados II, III, además de tetralinas y decalinas craqueadas, son indeseables. Por ello, un catalizador adecuado de craqueado hidrogenante es el que causa la proporción adecuada de apertura del anillo para formar compuestos monocíclicos, con relación al craqueado en cadenas laterales para formar gases y a la isomerización en cadena lateral.

Así pues, de la anterior discusión se deduciría que el catalizador tiene una doble función inicialmente, es decir, causar tanto hidrogenación del anillo como craqueado del anillo. Además, tiene el equilibrio adecuado de actividad de hidrogenación de craqueado. Es de lo más importante que la actividad de craqueado no sobrepase a la actividad de hidrogenación demasiado, porque entonces la cadena lateral sería intensamente craqueada antes de ser hidrogenado el anillo. Por otro lado, con una actividad de craqueado demasiado baja los productos serían saturados con el anillo aún intacto. Así pues, el más deseable es el componente de craqueado que rompa los enlaces de carbono a carbono del anillo con preferencia a los enlaces carbono-carbono de las cadenas laterales.

Además, un catalizador ha de tener un tamaño de



poros suficiente para admitir las grandes moléculas impli-
cadas en el procedimiento de hidrogenación-craqueado. Así,
muchos de los catalizadores conocidos no son útiles, por
que contienen una proporción insuficiente de poros mayo -
res, y por ello causan un craqueado excesivo cuando los
5 hidrocarburos se ponen en contacto con los puntos de cra-
queado en el interior de la estructura del catalizador.
Otros, aún cuando tienen un tamaño de poros suficiente pa-
ra permitir la entrada de las moléculas en los poros del
10 catalizador, o bien tienen demasiados puntos ácidos o el
tamaño de poro no es suficientemente grande para permitir
que la molécula pase rápidamente a través del material
catalizador poroso. Esto hace que la molécula entrante
esté en contacto con los puntos de craqueado durante un tiem
15 po demasiado largo, lo que causa una proporción sustancial
de craqueado secundario no deseable. Otros catalizadores
son inadecuados bajo estas condiciones, o requieren el em-
pleo de otros materiales en el sistema de craqueado hidro-
genante, tal como el azufre, para mantener un catalizador
20 plenamente activo.

En líneas generales, esta invención estudia un
procedimiento para someter a craqueado hidrogenante un ma-
terial de alimentación de aceite lubricante, que comprende
poner en contacto el mismo en una zona de reacción, bajo
25 condiciones de craqueado hidrogenante, con hidrógeno y un
catalizador que comprende un óxido inorgánico poroso, que
tiene al menos suficiente actividad catalítica para cra-
quear el 20% de gasoil "Mid-Continent" (gasoil de un cru-
do del centro del continente), que tiene un intervalo de
30 ebullición de 232'2°C a 510°C, a una velocidad espacial



5 hojaria de líquido de 2, una relación en volumen de cata-
 lizador a aceite de 3, una temperatura de 482'2°C y pre-
 sión sustancialmente atmosférica, y capaz de craquear no
 más de 60% de gasoil "Mid-Continent" bajo estas condicio-
 nes, teniendo dicho óxido inorgánico una distribución tal
 de tamaño de poros que al menos el 10% de los poros tienen
 un diámetro mayor de 300 angstroms, y que tiene deposita-
 do sobre sí un componente de hidrogenación capaz de hidro-
 10 genar el 15% del benceno en un material de 99:1 de bence-
 no/tiofeno en las siguientes condiciones:

	relación molar de hidrógeno/ hidrocarburo	10:1, un sólo paso
	velocidad espacial horaria de líquido	2'0
	presión	70 kg/cm ² manomét
15	temperatura	371'1°C

En estos casos, todos los catalizadores frescos
 de platino dan una hidrogenación sustancialmente completa
 del benceno.

20 Preferiblemente, el catalizador de óxido
 inorgánico contiene entre 0'3 y 10 por ciento en peso de
 un componente de hidrogenación, tal como el platino. Al-
 ternativamente, y también preferiblemente, el catalizador
 de óxido inorgánico contiene 1-10% en peso de níquel, 1-10%
 en peso de níquel juntamente con 5-25% en peso de wolfra-
 25 mio, 1-10% en peso de cobalto juntamente con molibdeno,
 todos en forma de sus sulfuros respectivos.

En una realización particularmente deseable de
 esta invención se estudia un procedimiento para el craquea-
 do hidrogenante de un material de aceite lubricante, que
 30 comprende poner en contacto el material en una zona de

11011

reacción con hidrógeno, en condiciones de craqueado hidrogenante, con una base de catalizador de alúmina, sílice-óxido de circonio ó sílice-alúmina, que tiene al menos 30% de sus poros mayores de 300 angstroms, impregnado dicho catalizador de sílice-óxido de circonio con platino, presente preferiblemente en una proporción entre 0'3 y 2 por ciento en peso.

Se ha comprobado que empleando un catalizador que tiene la actividad de craqueado antes especificada, y que tiene también la actividad de hidrogenación antes especificada, es posible obtener la proporción deseada de actividad catalítica para convertir los compuestos aromáticos polinucleares contenidos en los materiales crudos de aceites lubricantes en productos hidrocarbonados más útiles.

El craqueado-hidrogenante de los materiales crudos de aceites lubricantes empleando los catalizadores de esta invención puede efectuarse a temperaturas de entre 315'5 y 454'4°C, y preferiblemente entre 343'3 y 426'6°C, bajo una presión de hidrógeno de entre 105 y 210 kg/cm² manométricos, a una velocidad espacial horaria de líquido de entre aproximadamente 0'1 y 10, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de entre 5 y 30. Naturalmente, los parámetros específicos del procedimiento que han de emplearse dependen del material específico de alimentación que es introducido, del punto de ebullición de sus componentes, y también de la proporción deseada de isoparafinas de peso molecular inferior.

En el resto de esta Memoria descriptiva se emplearán las expresiones siguientes en la discusión de los



catalizadores implicados, y en su capacidad para producir los alcoholbencenos, ciclohexanos e isoparafinas deseados.

Definiciones

5

10

15

20

25

30

La expresión " conversión", tal como se utiliza en la Memoria, está definida por el tanto por ciento molar de n-tetradecilnaftaleno, el compuesto aromático polinuclear modelo característico de los contenidos en los materiales crudos de aceites lubricantes, que han sufrido rotura del enlace carbono-carbono, es decir 100-(tanto por ciento molar de naftalenos, tetralinas, decalinas no craqueados). Los moles de material no craqueado son determinados por análisis del tipo de espectrometría de masas y distribución de carbono. Como el material de alimentación de n-tetradecilnaftaleno, denominado en adelante TDN, contiene algo de dodecilnaftaleno (C_{22}), se supuso que los compuestos bicíclicos con menos de 22 átomos de carbono eran productos de conversión. Esta definición está basada en que la conversión en productos que tienen un punto de ebullición de menos de $254^{\circ}C$ no es excesiva.

La expresión " factor de rendimiento", tal como se utiliza en la presente Memoria, es definida por la fracción en peso de la producción máxima teórica de producto líquido que tiene punto de ebullición superior a $254^{\circ}C$. Así pues, el factor de rendimiento es la relación en peso de producto líquido con un punto de ebullición de más de $254^{\circ}C$, con relación a la producción teórica máxima. La expresión " rendimiento", tal como se emplea en la Memoria está definida matemáticamente como el producto del factor



de rendimiento por el tanto por ciento molar de parafinas, ciclohexanos y alcoholbencenos de punto de ebullición superior a 254'2°C en el producto líquido. Así, el rendimiento tiene las unidades tanto por ciento en peso x tanto por ciento molar. Los productos con punto de ebullición mayor de 254'2°C son de C₁₅+, y por tanto han de contener átomos de carbono en anillo y no son productos de desalcoholación.

La expresión "selectividad", tal como se emplea en esta Memoria descriptiva, se refiere a la capacidad de un catalizador para causar la saturación y el craqueado del núcleo del TDN para formar los productos deseados. Un "rendimiento" de 100% requiere un factor de rendimiento de 1'0 y una conversión de 100% en productos deseables.

Una conversión del 100% en una decalina de C₂₄ sin ningún craqueado de cadena lateral daría un factor de 0'99, es decir la relación en peso de decalina-C₂₄ a isoparafina C₂₄ que es la producción máxima teórica. No obstante, en este caso la producción de parafinas mas compuestos monocíclicos de ebullición por encima de 254'2°C sería nula; por tanto, el rendimiento sería cero. Del modo inverso, un bajo factor de rendimiento (mucho craqueado) y un alto tanto por ciento de parafinas y compuestos monocíclicos en el producto de punto de ebullición superior a 254'2°C daría como resultado un bajo rendimiento.

Específicamente, se ha comprobado que un catalizador de base de sílice-óxido de circonio, preparado en forma de un gel tratado por calcinación, por ejemplo a una temperatura de 287'7°C tratado por fluoruración y/o acción del vapor de agua, proporciona un catalizador que, cuando



está impregnado con platino, tiene un tamaño de poros deseable, teniendo aproximadamente el 38% del total de los poros un tamaño de al menos 300 angstroms. Este catalizador, especialmente cuando es fluorurado y tratado con vapor de agua, tiene la proporción deseada de puntos ácidos u otros puntos que causan craqueado del anillo. A causa de su gran tamaño de poros y del tanto por ciento del total de poros que tienen la actividad máxima de craqueado especificada, es minimizado el craqueado secundario de cualquier anillo saturado. Se ha comprobado que un catalizador ha de tener al menos el 10% de los poros totales con un tamaño de al menos 300 angstroms. El empleo de un catalizador con menos del 10% de sus poros mayores de 300 angstroms causa craqueado secundario, y disminuye sustancialmente la selectividad a cualquier nivel de conversión. Por otro lado, si un catalizador no tiene capacidad para craquear al menos el 20% de gasoil "Mid-Continent", de intervalo de ebullición de 232'2 a 510°C, a una velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) de 2, una relación en volumen de catalizador de aceite de 3, una temperatura de 482'2°C, a la presión atmosférica, da un producto que es de alto contenido en compuestos bicíclicos saturados, pero de bajo en los alcohilbencenos, ciclohexanos e isoparafinas deseados. Por otro lado, si las características del catalizador son tales que tiene capacidad para craquear más de 60% de gasoil Mid-Continent (que contiene parafinas y asfaltos) en estas condiciones, no será útil para craquear selectivamente materiales crudos de aceites lubricantes formando componentes especiales valiosos de aceites lubricantes. A este respecto, ha de indicarse que muchos



de los aluminosilicatos zeolíticos cristalinos que son cono-
cidos por tener capacidad de craqueado extremadamente al-
ta, no son útiles para craquear selectivamente materiales
crudos de aceites lubricantes para formar los deseados com-
ponentes especiales de aceites lubricantes. Las razones
de ésto son evidentes. Muchos de estos catalizadores es-
tán ideados para dar productos para mezclar en los combus-
tibles, especialmente la gasolina; por ello, dan hidrocar-
buros que tienen un número de átomos de carbono entre apro-
ximadamente 4 y 9, y especialmente 6-8. Los materiales de
aceites lubricantes tienen números de átomos de carbono de
aproximadamente 22, y especialmente 24 aproximadamente, y
por tanto son al menos tres veces más grandes. Estos mate-
riales de peso molecular superior son necesarios para dar
las propiedades lubricantes deseadas, y para conservar en
el lubricante el nivel deseado de viscosidad. Así pues,
los catalizadores de zeolitas están indicados para causar
un craqueado extensivo hasta los hidrocarburos parafínicos
inferiores, más que para limitar el craqueado a un único
anillo de un compuesto aromático polinuclear.

Es importante que el catalizador tenga equilibrio
entre su capacidad de craqueado y su capacidad de hidrogena-
ción. En general, el catalizador es capaz de hidrogenar
al menos el 20% de benceno en presencia de 1% en peso de
tiofeno, bajo las condiciones siguientes:

relación molar hidrógeno/ hidrocarburo	10, un sólo paso
velocidad espacial horaria de líquido	2
presión	70 kg/cm ² manomé- tricos
temperatura	371.1°C



Esto es así porque el catalizador realiza una doble función; hidrogena los compuestos aromáticos polinucleares y craquea selectivamente uno de los anillos, formando alcoholbencenos, ciclohexanos e isoparafinas.

5 De los soportes porosos de óxido inorgánico para los catalizadores estudiados en el procedimiento de esta invención, se prefieren los de sílice-óxido de circonio y sílice-alúmina, ya que tienen superior selectividad que un catalizador de alúmina cuando están impregnados simi-
10 larmente con platino. A un nivel de conversión de 90%, el rendimiento es de 50% empleando un catalizador de sílice-óxido de circonio (90% de sílice, 10% de óxido de circonio) impregnado con platino y fluorado y sometido a vapor de agua, mientras que un catalizador no tratado, pero
15 igual en lo demás, da un rendimiento, a un nivel de conversión del 77%, de 40% de compuestos monocíclicos y parafinas. Así pues, el catalizador fluorado y sometido a la acción de vapor de agua para proporcionar un mayor número de poros grandes da una mejor selectividad de craqueado
10 hidrogenante.

Fué preparado un catalizador activo tratando con
15 un compuesto de sílice-alúmina platinizado, incorporando con ello en el compuesto aproximadamente 5% en peso de fluoruro. El catalizador fué sometido a la acción de vapor de agua para eliminar el fluoruro. El nuevo catalizador era más activo y selectivo que un catalizador convencional de platino-sílice-alúmina, y tenía buena actividad de hidrogenación. Concretamente, dió un rendimiento de 47% a una conversión de 77%, mientras que el no tratado dió 37%
20 de rendimiento a 88% de conversión.



Las proporciones en peso de sílice-óxido de circonio no son críticas. El soporte de óxido inorgánico puede contener desde, por ejemplo, 10% hasta 70% o más, de óxido de circonio. Un catalizador de 30% de sílice -70% de óxido de circonio, fluorado y sometido a vapor de agua, e impregnado con platino, dió un rendimiento de 49% a un nivel de conversión del 87%, cuando fué utilizado para el craqueado hidrogenante de un material crudo de aceite lubricante.

El componente de hidrogenación es seleccionado adecuadamente del grupo que consta de óxidos de metales, sulfuros de metales, y metales de los grupos VIB y VIII del Sistema Periódico. Son representativos de estos metales el molibdeno, cobalto, cromo, wolframio, hierro, níquel, los metales del grupo del platino, así como las combinaciones de estos metales, sus óxidos y sulfuros. La combinación de los constituyentes de hidrogenación con el soporte poroso de óxido inorgánico puede tener lugar de cualquier manera factible, por ejemplo por impregnación, deposición, o mezcla íntima de otro tipo.

Los ejemplos representativos de soportes porosos que pueden ser empleados incluyen los metales y sus aleaciones, y óxidos metálicos naturales o sintetizados, tales como la alúmina eta y la alúmina gamma. Preferiblemente, la composición tiene al menos el 30% de sus poros con un tamaño mayor de 300 angstroms, y está desprovista de materiales que causan un craqueado de más de 60% de gasoil Mid-Continent en las condiciones especificadas antes. El empleo de un soporte tan poroso con máxima actividad de craqueado permite el máximo craqueado deseado de uno de



Los anillos de los compuestos bicíclicos, y evita el cra-
queado secundario que tiene lugar con algunos de los alú-
minosilicatos cristalinos de alta actividad. Además, los
alúminosilicatos cristalinos no tienen poros grandes. Ge-
neralmente tienen un tamaño uniforme de poros de un diáme-
tro sustancialmente no mayor de 10 angstroms.

En general, puede prepararse un óxido inorgánico
poroso con el tamaño de poros deseado, por ejemplo,

(1) exposición a la acción de vapor de agua a una
temperatura de entre 648'8 y 704'4°C durante 10-70 horas
a presión atmosférica, o bajo la acción de vapor de agua a
1'05 kg., a 648'8 - 704'4°C durante no más de aproximada -
mente 75 horas;

(2) fluoruración por impregnación en vacío con
FH acuoso al 50% en peso para dar de 1 a 10% de fluoruro
sobre el catalizador, envejecimiento en húmedo a 110°C du-
rante 16 horas, calcinando después a 1'1°C/min. hasta 537'7°C
y después a 537'7°C durante 10 horas. El catalizador de óxi-
do inorgánico fluorado es después sometido al vapor de agua
como en el número 1 anterior;

(3) introducción de partículas finas durante la
formación del gel de óxido inorgánico. El tamaño de poros
deseable puede ser proporcionado tratando el óxido inorgá-
nico poroso, bien con vapor o con fluoruro de hidrógeno
seguido de vapor, como se ha explicado antes. Cuando es so-
metido a la acción del vapor de agua, el catalizador no ha
de ser tratado más de aproximadamente 75 horas, porque la
acción del vapor de agua durante un período tan largo, es-
pecialmente bajo presión, causa cierta desactivación del
catalizador.



Puede ser preparado de este modo, bien con una
previa impregnación u otra deposición del constituyente
de hidrogenación sobre el catalizador, o puede tener el
constituyente de hidrogenación incorporado en el soporte
de óxido inorgánico poroso, una vez que el soporte ha
conseguido el tamaño de poros deseado.

Para ilustrar de modo más completo la naturaleza
de la invención y la forma de ponerla en práctica, se
presentan los siguientes ejemplos.

10

Ejemplo 1

Un catalizador convencional de sílice-óxido de
circonio impregnado con platino fué calcinado a 843'3°C du-
rante varias horas. El producto contenía 0'59 por ciento
en peso de platino y 0'21% de cloro, procedente éste del
ácido cloroplatínico empleado para la impregnación a vacío
con platino seguida de envejecimiento en húmedo y calcina-
ción. Otro catalizador de sílice-óxido de circonio impreg-
nado con platino fué tratado impregnando a vacío la base
con FH acuoso al 50% en peso, envejecimiento en húmedo a
110°C durante 16 horas, y calcinación posterior a 1'1°C/min
hasta 537'7°C, y a 537'7°C durante 10 horas. Sobre el ca-
talizador fué colocado un cinco por ciento de ión de fluo-
ruro. Fué tratado con vapor de agua a 662'7°C y presión
atmosférica durante 20 horas. Fué impregnado como anterior-
mente se ha dicho con 0'61 por ciento en peso de platino,
y contenía 0'03 por ciento en peso de cloro. El cataliza-
dor calcinado tenía una densidad de 0'74 gramos por cc. y
un volumen de poros de 0'457. El catalizador fluorado y
tratado con vapor de agua tenía una densidad de 0'81 gra -

15

20

25

30



mos por cc. y un volumen de poros de 0'484. El cataliza-
dor calcinado tenía sólo aproximadamente el 6'1% de sus
poros con un tamaño mayor de 300 angstroms, mientras que
el catalizador tratado con fluoruro y vapor de agua tenía
5 el 38'2% de sus poros de un tamaño mayor de 300 angstroms.

No más de aproximadamente el 50% de los poros
del catalizador tratado con fluoruro y vapor de agua era
de tamaño inferior a 75 angstroms, mientras que el catali-
zador calcinado tenía aproximadamente el 90'7% de sus po -
10 ros de un tamaño menor de 75 angstroms. (Un catalizador
normal de sílice-óxido de circonio con platino tiene sólo
el 2'6% de sus poros de un tamaño mayor de 300 angstroms;
el 95'9% de sus poros tiene un tamaño menor de 75 angstroms).

Empleando dos muestras separadas del catalizador
15 de platino-sílice-óxido de circonio tratado con fluoruro y
vapor de agua, fué sometida tetradecildecalina a un craquea
do hidrogenante, a 140 kg/cm² manométricos, una VEHL de
0'5 y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de
45:1. En uno de los experimentos de craqueado, la tempera-
20 tura era de 414°C, y en el segundo experimento, la tempe -
ratura era de 419'6°C. En el primer experimento, la con-
versión, tal como ha sido definida antes, fué de 76'2. El
factor de rendimiento era de 0'755. La proporción de com-
puestos aromáticos, en moles por ciento de productos con
25 un punto de ebullición mayor de 254'2°C, fué de 5'0. El
rendimiento en parafinas, en moles por ciento, fué de 12'6%,
el rendimiento de compuestos monocíclicos en moles por cien-
to fué de 36'0%, con un rendimiento total de 48'6%. El fac-
tor de isomerización era de 5'5. El producto que tenía un
30 punto de ebullición inferior a 254'2°C contenía 21'9% de



parafinas, 60'0% de monocicloparafinas y 2'4% de bencenos.

Ejemplo 2

5 El segundo experimento dió una conversión, tal como se ha definido anteriormente, de 82'3 moles por ciento, un factor de rendimiento de 0'703, y un factor de isomerización de 5'4. El rendimiento de parafinas fué de 15'0 por ciento molar, el rendimiento de compuestos monocíclicos era de 35'3 moles por ciento, con un rendimiento total de 50'3 por ciento en moles. La fracción con un punto de ebullición superior a 254'2°C comprendía 25'9% en peso de parafinas, 58'5% en peso de monocicloparafinas, y 2'4 por ciento en peso de bencenos.

Ejemplo 3

15 Fué efectuado un segundo craqueado hidrogenante de tetradecildecilina, bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero a una temperatura de 424'6°C y con un catalizador de molibdato de cobalto, que tenía una composición de $\text{CoO}=3'11$, $\text{MoO}=11'5$, $\text{Al}_2\text{O}_3=89'4$, $\text{SiO}_2=0'24$, $\text{Na}_2\text{O}=0'01$, de un tamaño de poros tal que sustancialmente menos del 30% de los poros tenía un tamaño mayor de 300 angstroms. Este catalizador tenía menos de un 5% de sus poros de menos de 300 angstroms, y tenía baja actividad de hidrogenación. Este catalizador tenía menos de un 5% de sus poros de menos de 300 angstroms, y tenía baja actividad de hidrogenación. Este catalizador dió una conversión, ajustado para craqueado no selectivo, de 29'4 por ciento en moles. Dió un factor de rendimiento de 0'892. El rendimiento de parafinas fué de 3'1%, el rendimiento de com-



puestos monocíclicos fué de 12'5% por ciento molar, con un total de sólo 15'6 por ciento en moles. La composición del producto de punto de ebullición mayor de 254'2°C era la siguiente: 10'9 por ciento en peso de parafinas, 39'4 por ciento en peso de monocicloparafinas, 4'0 por ciento en peso de bencenos. Así pues, se observa que empleando el catalizador deseado de óxido inorgánico poroso, que contiene un constituyente de hidrogenación y que se caracteriza por tener al menos el 10% de sus poros de un tamaño mayor de 300 angstroms, se proporciona una superior selectividad para craquear un compuesto polinuclear típico. Así, pues, el catalizador de alta porosidad es muy adecuado para el craqueado hidrogenante selectivo de materiales crudos de aceites lubricantes para formar componentes especiales, o de gran calidad, de aceites lubricantes.

EJEMPLO 4

Un catalizador preparado fluorurando y sometiendo a vapor de agua según el método del Ejemplo 1, fué sometido a ensayo para determinar su capacidad para hidrocraquear tetradecilnaftaleno a una velocidad espacial horaria de líquido de 0'5, una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 45, a una presión de 140 kg/cm² manométricos y una temperatura de 354'1°C. Se comprobó que daba un rendimiento de parafinas al menos 5% superior, al mismo nivel de conversión, que un catalizador de fluoruro de sílice-alúmina impregnado con platino que tenía sustancialmente menos de 10% de sus poros de un tamaño mayor de 300 angstroms. Además, el rendimiento de compuestos monocíclicos fué mayor, en 5 unidades de tanto por ciento, a lo



5 largo del intervalo de conversión de 70 hasta aproximada-
mente 87 por ciento molar. A estos mismos niveles de conver-
sión se observó también que el rendimiento total de para-
finas más compuestos monocíclicos era aproximadamente 15%
mejor que con éste último catalizador. Un catalizador de
síllice-alúmina impregnado con platino que no fué fluorado
ni tratado con vapor de agua para conseguir el tamaño de-
seado de poros, dió resultados intermedios, en general, en-
tre los dados por el catalizador fluorado y sometido a va-
10 por de agua y los del catalizador de sílice-alúmina impreg-
nado con platino.

Para demostrar que el catalizador de poros gran-
des de esta invención proporciona resultados significati-
vamente mejores, en el craqueado hidrogenante, que los ca-
talizadores de mayor área superficial y poros menores, fué
15 sometido tetradecilnaftaleno a craqueado hidrogenante a una
velocidad espacial horaria de líquido de 0'5, una relación
molar de hidrógeno a hidrocarburo de 45 y una temperatura
de 359'6°C, empleando un catalizador de sílice-óxido de cir-
conio impregnado con platino y con un tamaño de poros se-
20 gún esta invención. Tenía un área superficial de 96 me-
tros cuadrados por gramos, y dió resultados, a una presión
de 140 kg/cm² manométricos y 359'6°C, superiores, a casi
cualquier nivel de conversión, que los dados por otro cata-
25 lizador de sílice-óxido de circonio de poros menores en ge-
neral. Estos resultados superiores son con respecto a la
selectividad; y concretamente, en el rendimiento total de
compuestos monocíclicos y parafinas del producto acabado.
Los resultados más pobres, hablando en general, fueron obte-
30 nidos con un catalizador de sílice-óxido de circonio impreg-



nado con platino que tenía una relación en peso de sílice: óxido de circonio de 90:10 y un área superficial de 518 metros cuadrados por gramo, y con una distribución de tamaños de poros de

5	más de 300 Å, %	2'6
	300-200 Å	0'1
	200-100 Å	0'1
	100-75 Å	1'3
	menos de 75 Å	95'9

10 Un catalizador de mayor área superficial y mayores poros dió una buena selectividad de craqueado hidrogenante de TDN, y mejor en general que un catalizador similar con un área superficial de 411 metros cuadrados por gramo, pero sin tener la distribución de tamaños de poros
15 en la que al menos el 10% de los poros tiene un tamaño mayor de 300 angstroms.

Ejemplo 5

20 Para demostrar la capacidad de un catalizador de sílice-alúmina impregnado con platino y de alta porosidad, un material de residuo desasfaltado de propano de Kuwait, con un punto de gota de -12'2°C, un punto de vaporización instantánea de 306'9°C un contenido de compuestos aromáticos de 60 por ciento en peso (estimado), un contenido de
25 azufre de 2'81 por ciento, una viscosidad de 1090 centistokes a 37'7°C y 43'05 a 98'8°C, fué sometido a un craqueado hidrogenante. El material de alimentación tenía un índice de viscosidad de 80. Las condiciones del craqueado
30 hidrogenante distintas de la temperatura eran: 140 kg/cm²



manométricos, VEHL de 0'2, 240 cc. de catalizador, relación en peso de hidrógeno a aceite, 40:1. Fué sometido a craqueado hidrogenante en tres experimentos independientes a 399°C, 403°C y 409'6°C. Los resultados del craqueado hidrogenante de este residuo de Kuwait se dan en la Tabla I siguiente:

T A B L A I

10 Aceites lubricantes procedentes del craqueado hidrogenante de residuo desasfaltado de propano de Kuwait, sobre platino-sílice-óxido de circonio de poros grandes

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	
15	Temperatura, °C	399'0	403'0	409'6
	° API, TLP (Producto líquido total) % en peso, TLP	38'4 96'4	40'2 93'8	42'4 97'8
	<u>Aceite lubricante</u>			
	Rendimiento, % en peso	63'6	57'6	49'2
20	Rendimiento, % en volumen	69'7	63'4	55'1
	d ₁₅		0'849	0'842
	Punto de gota, °C	4'4	4'4	1'7
	Punto de vaporización instantánea, °C	221	198'7	196
25	% en peso de comp. aromáticos	9'5	11'4	9'6
	% en peso de azufre	0'03	0'02	0'01
	Viscosidad a 37'7°C, cs.	45'14	31'77	23'96
	Viscosidad a 98'8°C, cs.	7'25	5'81	4'88
	Índice de viscosidad	127'0	134'5	142'3
30	(Viscosidad) x Rendimiento	505	368	269



De un examen de la Tabla I se deduce que el aceite es sustancialmente mejorado de calidad, mientras que, al mismo tiempo, disminuyó su contenido de azufre.

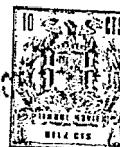
Para mostrar la importancia de tratar con vapor de agua el soporte de óxido inorgánico durante menos de 96 horas, y también las mejores propiedades de viscosidad cuando se emplea un catalizador con la distribución requerida de tamaño de poros, se expone la Tabla 2 siguiente. De la Tabla 2 puede deducirse que las propiedades de viscosidad de un aceite lubricante son mejoradas sustancialmente empleando un catalizador tratado con vapor de agua para darle los tamaños de poros antedichos. El catalizador tratado era un catalizador de sílice-alúmina que contenía 10% de alúmina. Una vez tratado con vapor de agua, fué impregnado con platino empleando ácido cloroplatínico. La temperatura del tratamiento con vapor de agua fué de aproximadamente 662.7°C.

	T	A	B	L	A	2	
Tratamiento	Horas	Diámetro medio de poros, μ	Area superficial	Selectividad del catalizador tanto por ciento en volumen de aceite lubricante (Δ 343'3)	Actividad del catalizador Temperatura para producir un producto líquido total de densidad		
				+30 IV (2)	+50 IV(2)	30g API	34g API
1	-	46	390	71.5	27	401'8	411'2
2	20	78	-	66.5	52	394'6	412'3
3	48	100	163	79	48	403	411'7
	Presión (1'05 kg/cm ² manométricos)	118	136	77	57	405'1	419
	Presión (1'05 kg/cm ² manométricos)	137	118	57.5	muy pequeño	406'8	415'1

(1) Metros cuadrados por gramo

(2) Unidades de índice de viscosidad





Además, cuando fueron sometidos a ensayo para determinar el efecto de estos catalizadores en la preparación de un producto de 115 de índice de viscosidad a partir de un lubricante parafínico, el catalizador no tratado dió un rendimiento de aproximadamente 64%, el catalizador tratado durante 20 horas a presión atmosférica dió un rendimiento de aproximadamente 70%, y el catalizador tratado durante 48 horas bajo presión, rendimiento de aproximadamente 72%. Cuando estos mismos catalizadores fueron empleados para formar un producto de índice de viscosidad 130, no se obtuvo ningún producto con el catalizador no tratado, mientras que los catalizadores tratados dieron rendimientos de 47 y 63%, respectivamente.

Así pues, es una importante mejora en la fabricación de aceites lubricantes el someterlos a craqueado hidrogenante empleando el catalizador sobre soporte de óxido inorgánico de poro grande que tiene la actividad de craqueado y de hidrogenación especificadas. Ha de decirse que el catalizador puede ser empleado a presiones elevadas de más de 420 kg/cm² manométricos, y mayores, sin ningún efecto perjudicial. Además, por su naturaleza inorgánica, resiste las altas temperaturas empleadas para el craqueado hidrogenante selectivo. Facilita también la separación de azufre y otros compuestos no deseables del aceite, tales como los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, que pueden causar problemas en el refinado y/o empleo posterior del aceite lubricante de calidad superior.

Las expresiones y términos empleados en la presente Memoria son expresiones de descripción e ilustración y no de limitación, ya que no hay intención, en el empleo



de estas expresiones y términos, de excluir ningún equiva-
lente o porción de las mismas, ya que se consideran dentro
del objeto de la invención reivindicada varias modificacio-
nes y alteraciones de la exposición específica anterior.

5

La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 4 de Octu-
bre de 1967, bajo el N^o 674.056, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In -
dustrial

10

N O T A

15

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

20

1.- Un procedimiento para someter a craqueado
hidrogenante un material de alimentación de aceite lubri -
cante, que comprende poner en contacto el mismo, bajo con-
diciones de craqueado hidrogenante, con hidrógeno y un ca-
talizador que comprende un óxido inorgánico poroso que tie-
ne al menos suficiente actividad catalítica para craquear
25 20% de gasoil procedente de un crudo del centro del conti-
nente que tiene un intervalo de ebullición de 232'2°C a
510'0°C, a una velocidad espacial horaria de líquido de 2,
una relación de volumen de catalizador a aceite de 3, una
30 temperatura de 482'2°C y presión sustancialmente atmosféri-



21 NOV 1969

ca, y capaz de craquear no más de 60% de gasoil-Mid-Continent en tales condiciones, teniendo dicho óxido inorgánico una distribución tal de tamaño de poros que al menos el 10% de los poros tienen un diámetro mayor de 300 angstroms, y teniendo depositado sobre sí un componente de hidrogenación capaz de hidrogenar el 15% del benceno, en un material de benceno/tiofeno 99:1, bajo las condiciones siguientes: relación molar hidrógeno/hidrocarburo 10, un solo paso, velocidad espacial horaria de líquido 2, presión (kg/cm² manométricos) 70, y temperatura 371,1°C.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es un catalizador de sílice-óxido de circonio, sílice-alúmina, o alúmina, que tiene al menos el 30% de sus poros de un tamaño mayor de 300 Angstroms, estando dicho catalizador impregnado con platino.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende sílice-óxido de circonio (dióxido de circonio) y el soporte de óxido inorgánico contiene entre 10 y 70 por ciento en peso de óxido de circonio.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, o la reivindicación 3, en el que el tamaño de poros es conseguido en el catalizador tratándolo con fluoruro y tratándolo con vapor de agua para eliminar el fluoruro.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las condiciones de craqueado hidrogenante incluyen una temperatura

