



350502

C 10
G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES
CARBURANTS ET LUBRIFIANTS

Residencia: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92- RUEIL
MALMAISON (hauts de Seine), Francia.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE TRATA-
MIENTO DE FRACCIONES PETROLIFERAS".

Prioridad: de la solicitud de patente francesa
P.V. Nº 126.281 del 27-10-67.

R/G.

24 OCT 1960

1 Los cortes petrolíferos que proceden de la
destilación directa de petróleo bruto, los produc-
tos de las operaciones de pirolisis como el "steam-
cracking", el "coking" y el "visbreaking" no son ge-
5 neralmente comercializables debido a problemas de
olor, de inestabilidad, de corrosividad, entre otros.

 El refinado por hidrogenación tiene por ob-
jeto el de llevar estos productos a unos valores con-
formes a las especificaciones mediante un paso de
10 la carga en presencia de hidrógeno, sobre un catali-
zador que posee globalmente dos tipos de función: una
función de hidrogenación y una función de craqueo.

 Los catalizadores de tipo cobalto o molib-
deno sobre soporte de alúmina de gran superficie es-
15 pecífica, por ejemplo superior a 120 m²/g, y que po-
seen una marcada actividad de craqueo, constituyen
en alguna manera la primera generación de los cata-
lizadores de refinado; su validez permanece, pero la
multiplicación de los cortes tratados y la severidad
20 creciente de las especificaciones que han de cumplir
se han diversificado los problemas; además de un hi-
drorefinado clásico (eliminación del azufre, del
azoe, de las trazas de metales, hidrogenación de los
productos insaturados) ha sido necesario proceder a
25 unos tratamientos menos severos, y por consiguiente



1 más selectivos que se dirigen a unos productos eventualmente más insaturados.

5 Entre estos tratamientos menos severos, se pueden citar, sin que exista una limitación cualquiera, la hidroestabilización de ciertos efluentes de pirolisis (es decir en particular la hidrogenación de los compuestos diolefínicos de estos efluentes), el hidrotretamiento de los cortes aceitosos a fin de mejorar por ejemplo su color y la estabilidad de color, sus propiedades de viscosidad, su estabilidad a la oxidación etc.....Por la expresión cortes aceitosos, se entiende más particularmente los destilados que hierven más allá de 350° C bajo 76 cm Hg.

15 Apareció al uso que los catalizadores clásicos de refinado no convenían perfectamente para esta categoría de hidrotretamientos selectivos, necesarios para ciertos tipos de cargas. En efecto, los catalizadores clásicos presentan un cierto número de inconvenientes. En el caso de los productos de pirolisis, se observa la formación inevitable de polímeros a partir de compuestos fuertemente insaturados de la carga con desactivación rápida del catalizador, lo que acarrea la necesidad de regeneraciones frecuentes: en el caso de los destilados aceitosos, el craqueo exagerado de la carga debido general



1 mente a los soportes de catalizadores provoca, en
particular, unas pérdidas de rendimiento por la for-
mación excesiva de productos ligeros, y una reduc-
ción de ciertas cualidades (viscosidad de los acei-
5 tes por ejemplo).

Se ha descubierto con sorpresa que al hacer
pasar un corte petrolífero por ejemplo un corte acei-
toso o un efluente de "coking", "visbreaking" o
"steam-cracking", en presencia de hidrógeno, sobre
10 un catalizador obtenido por incorporación de metales
de los grupos VI_A y VIII a un alúmina que tiene una
superficie específica incluida entre 40 y 100 m²/g,
un volumen poroso incluido entre 0,4 y 0,8 cm³/g, y
con preferencia entre 0,6 y 0,8 cm³/g, correspondien-
15 do más del 75% del volumen poroso a unos poros de
diámetro incluido entre 100 y 2000 Å, y una acidez
reducida o nula, era posible obtener productos refi-
nados con unas selectividades y unos rendimientos mu-
cho mejores que los que se obtienen con los cataliza-
20 dores clásicos de hidrotratamiento de elevada super-
ficie específica.

Además, los catalizadores obtenidos por im-
pregnación de un alúmina de este tipo, han demostra-
do que tienen una actividad de hidrogenación, inclu-
25 so en presencia de azufre, sin craqueo notable ni



1 formación de coque como ocurre en un grado importan-
te en el caso de los catalizadores clásicos obteni-
dos a partir de un alúmina ordinaria.

5 Los catalizadores del invento son por con-
siguiente, particularmente interesantes para los tra-
tamientos de estabilización que intervienen antes de
un tratamiento clásico tal como una hidrosulfura-
ción; pero su utilización no queda limitada a este
caso.

10 Las alúminas utilizables según el invento
podrán prepararse de varias maneras, por ejemplo se
gún los procedimientos descritos en las patentes
francesas 1.386.364 y 1.449.904 respectivamente con
fechas de 2 de Diciembre de 1963 y de 9 de Julio de
15 1965.

20 Esos procedimientos consisten en tratar un
alúmina de gran superficie específica por agua en
un autoclave con una temperatura del orden de 150-
250°C en presencia o no de un ácido. A continuación
se calcina la alúmina.

25 De esta manera se reduce la superficie es-
pecífica a la vez que se aumenta el volumen macropo-
roso y se conserva una buena resistencia mecánica.
Además, la acidez de un alúmina de este tipo es gene-
ralmente muy debil. Si es necesario puede ser redu-



1 cida todavía más, mediante la incorporación de com-
puestos alcalinos o alcalinoterrosos tales como Na_2O ,
5 CaO , K_2O , etc. ...

Cualquier otro procedimiento que conduzca
a la alúmina que tenga las propiedades enunciadas
más arriba podrá ser utilizado.

La acidez de las alúminas se mide por el
calor de adsorción del amoniaco sobre el alúmina,
bajo 10^{-4} mm Hg. Este valor se calcula a partir de
10 determinaciones ponderales por microgravimetría y
térmica por análisis térmico diferencial.

El calor de adsorción ΔH es:

$$\Delta H = \frac{\text{calor desprendido (expresado en calorías por g de alúmina)}}{\text{cantidad de alúmina adsorbida (expresada en mili- mols de } \text{NH}_3 \text{ por g de alúmina)}}$$

15

Estas determinaciones se hacen a la tempe-
ratura a la cual el catalizador correspondiente se
utilizará (por ejemplo 340°C, en el ejemplo 1).

Este calor de adsorción dá la fuerza media
de los centros ácidos del soporte.

20

Las alúminas de reducida actividad, utili-
zadas según el invento, tienen un ΔH inferior a 0,04.

Se utiliza pues un soporte que tiene una
acidez débil o nula a la vez que presenta una super-
ficie específica razonable es decir superior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

25



1 Esta neutralidad "intrínseca" demuestra ser superior
a cualquier otra "provocada" (por ejemplo adición de
un compuesto de metal alcalino).

5 Como ejemplo de metales de los grupos VI_A y
VIII incorporables al alúmina utilizada, según el in
vento, se puede citar en particular el cobalto, el
hierro, el níquel, el molibdeno y el tungsteno.

10 Los pares preferidos son el par níquel-molib
deno y el par cobalto-molibdeno, pudiendo estos meta
les (así como los de su grupo) estar presentes sobre
el alúmina bajo la forma de óxidos o de sulfuros.

15 En lo que se refiere a la técnica propiamente
dicha de preparación del catalizador utilizable,
según el invento, es conocida y no necesita descrip
ción detallada aquí. Consiste generalmente en impreg
nar el alúmina que tiene las propiedades precisadas
más arriba con una solución de los metales de los
grupos VI_A y VIII (o por dos soluciones distintas),
en secar el soporte así impregnado y en calcinarlo
20 preferentemente encima de 500°C. El catalizador así
obtenido puede ser reducido por el hidrógeno y even
tualmente sulfurado, por ejemplo por una corriente
de hidrógeno sulfurado, antes de ser utilizado para
el tratamiento de las cargas.

25 La carga puede ser de naturaleza muy varia-



1 ble; como se ha visto puede ser constituida por un
efluente de "visbreaking", de "coking" o de "steam-
cracking", un corte aceitoso de destilación bajo va-
cío, tratado preferentemente por un solvente para
5 extraer de este corte los compuestos aromáticos.

Los catalizadores obtenidos por impregna-
ción de un soporte de este tipo incluirán generalmen-
te de 2 a 12% en peso de metal del grupo VIII y de
5 a 16% de metal del grupo VI_A, estando dichos meta-
10 les contados en forma de óxidos, por ejemplo CoO y
MoO₃.

Se harán pasar los cortes petrolíferos so-
bre los catalizadores indicados más arriba, a una
temperatura incluida por ejemplo entre 150 y 400°C,
15 y preferentemente entre 250 y 350°C, bajo una pre-
sión incluida entre 1 y 100 atmósferas.

El caudal volúmico horario de la carga que
ha de ser tratada por unidad de volumen de cataliza-
dor estará incluida generalmente entre 0,05 y 10 li-
20 tros por litro y por hora.

La relación volúmica hidrogeno gaseoso/car-
ga líquida está incluida normalmente entre 50 y 500
(medida en las condiciones normales de temperatura y
de presión), pudiendo ser adoptadas también relacio-
25 nes más elevadas, aunque menos ventajosamente.

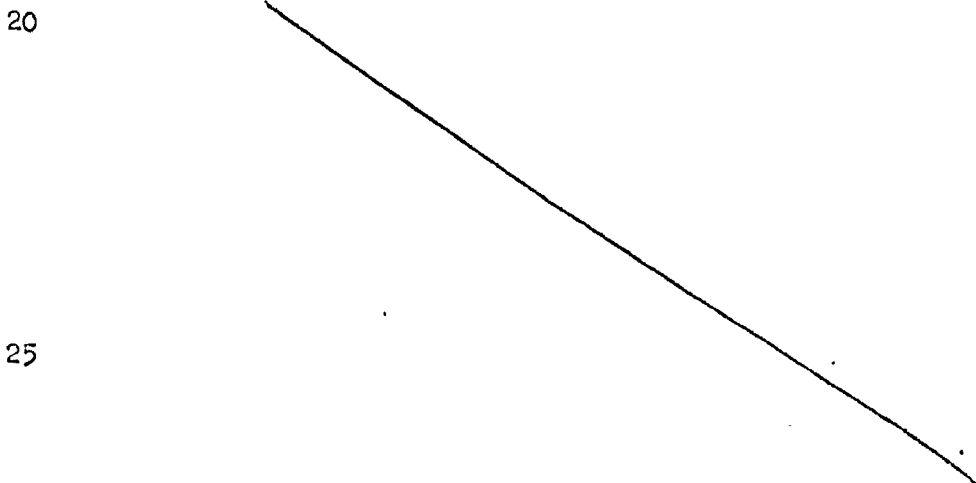


1 Los siguientes ejemplos, no limitativos,
ilustran el invento.

EJEMPLO 1

5 Se trata por hidrógeno un corte aceitoso
obtenido por destilación bajo vacío de un bruto re-
ducido. Este corte llamado "refinado cilindro" está
tratado previamente por la metiletilcetona para ex-
traer los compuestos aromáticos. El producto obteni-
do, no deparafinado, está tratado por hidrógeno, en
10 presencia de catalizadores a base de cobalto y de
molibdeno sobre soporte de alúmina.

 Se realizan dos pruebas idénticas, una con
un catalizador A obtenido a partir de un alúmina
clásica de gran superficie específica, la otra B a
15 partir de un alúmina con superficie específica redu-
cida, volumen macroporoso importante y acidez redu-
cida. Las propiedades comparadas de estas alúminas
están representadas en la siguiente Tabla I.





1

TAFLA I

5

10

15

CARACTERISTICAS	ALUMINA CLASICA	ALUMINA SEGUN EL INVENTO
Superficie específica en m ² /g.	220	70
Volumen poroso en cm ³ /g.	0,70	0,60
Diámetro de los poros.	30% del volumen poroso corresponde a poros de más de 2000 Å	90% del volumen poroso corresponde a poros con diámetro incluido entre 100 y 2000 Å
Calor medio de adsorción Cal/mol NH ₃	0,06	0,03

En ambos casos, el catalizador incluye 6% en peso de cobalto y 6% de molibdeno contados en óxidos CoO y MoO₃.

20

Las condiciones operatorias del tratamiento con hidrógeno son las siguientes:

25

- Presión total : 60 kg/cm²
- Temperatura : 340°C
- VVH : 1 litro de carga por cada litro de catalizador y por cada hora.
- Caudal de hidrógeno : 150 litros por litro de carga (medidos en las condiciones normales).



1 Las características de la carga y de los productos ob-
tenidos en ambos casos están indicadas en la Tabla II.

TABLA II

5 Características.	Antes de hidro- tratamiento.	Después de hidrot ratamiento	
		Con cataliza- dor A	Con catalizador B según el in- vento
Densidad d_4^{15}	0,899	0,892	0,895
10 Viscosidad a 50° C en cSt	139	118	124
Color ASTM-D-1500 -antes de enveje- cimiento *	> 8	5	3,5
-después de enve- jecimiento	> 8	6,5	4,5
15 Azufre % en peso	0,87	0,56	0,57

* Véase explicación después de la Tabla III.

Se ha notado que con el procedimiento según el invento,
es decir cuando la carga está sometida a tratamiento en presencia
20 del catalizador B obtenido a partir de alúmina que tiene las pro-
piedades indicadas en la Tabla I, la pérdida de densidad del refi-
nado es más pequeña que con el catalizador clásico. Esto demuestra
que, con el catalizador B, el craqueo es reducido. Además, el co-
lor y la estabilidad del color del producto se encuentran muy me-
25 jorados respecto a los que se obtienen en presencia del cataliza-



1 dor clásico.

EJEMPLO 2

5 Se utiliza de nuevo los catalizadores A y B del Ejem-
plo 1 sobre los cuales se hace pasar, en las mismas condiciones
operatorias que en el Ejemplo 1, salvo la temperatura que es de
320°C, una carga constituida por un destilado bajo vacío, ligero,
nafténico.

Los resultados obtenidos están indicados en la siguien-
te Tabla III.

10

TABLA III

15

20

Características	Antes de hidro- tratamiento.	Después de hidrotratamiento	
		Con cataliza- dor A	Con catalizador B según el in- vento
Densidad d_4^{15}	0,912	0,901	0,905
Viscosidad a 37°C (en cSt) 50°C	24,1 14,7	20,5 12,9	21,8 13,3
Color ASTM-D-1500 : - antes de enveje- cimiento * - Después de enve- jecimiento	> 8 > 8	1,5 4,5	1,5 4,5
Azufre % en peso	1,6	1,05	1,15

25

* El envejecimiento consiste en mantener la muestra bajo atmós-
fera oxidante durante 16 h. a 120°C (test UOP método 359-59).



1 EJEMPLO 3

Se prepara dos catalizadores CyC que incluyen 2,5% en peso de óxido de níquel NiO, 12,5% de óxido de molibdeno MoO₃ y 85% de alúmina.

5 Los soportes son los que han sido utilizados ya para la preparación de los catalizadores A y B respectivamente.

Se somete el refinado cilindro del Ejemplo 1 a un tratamiento por hidrógeno en presencia de estos dos catalizadores. Las condiciones operatorias son idénticas a las del Ejemplo 1.

Los resultados están indicados en la Tabla IV.

TABLA IV

15	Características del refinado hidrotreatado	Catalizador clásico C	Catalizador D según el invento.
	$\frac{d_{15}}{d_4}$	0,890	0,892
	Color antes del envejecimiento *	3	2
20	Color después del envejecimiento	4	3,5
	Viscosidad a 50°C (cSt)	105	109
	Azufre % en peso	0,42	0,43

25 En este caso igualmente, el catalizador D mejora de una manera más importante que el catalizador C la



1 viscosidad y el color de la carga a la vez que se obtie
ne una tasa de desulfuración muy adecuada.

5 Conviene precisar aquí, que para los Ejemplos
1 y 3 se ha intentando mejorar más particularmente el co
lor y la estabilidad al color de las cargas, no constitu
yendo la desulfuración el objetivo principal. Además la
cantidad de azufre que queda en los cortes hidrotratados
según el procedimiento del invento así como según los pro
cedimientos clásicos queda muy por debajo de las toleran
10 cias precisadas en las normas, y además este azufre resi
dual se presenta bajo una forma no dañosa (una desulfura
ción demasiado avanzada conduce incluso a aceites inesta
bles).

EJEMPLO 4

15 Se trata mediante hidrógeno un efluente de
"visbreaking" hirviente en el intervalo de 150-260°C y
con una densidad igual a 0,807.

20 El hidrotratamiento se realiza en presencia
de catalizadores E, F, G con 8% en peso de NiO y 8% de
MoO₃ sobre soporte de alúmina.

En lo que a los dos primeros catalizadores E
y F se refiere, los soportes de alúmina son los que se
han utilizado ya, y cuyas características figuran en la
Tabla I columnas II y III respectivamente.

25 El soporte del catalizador G es el mismo que



1 el del catalizador E; sin embargo el calor de adsorción de la alúmina (0,06) ha sido reducido a 0,035 caloria/μmol de NH₃ por incorporación de Na₂O, no cambiando las demás características.

5 Después de 300 horas de funcionamiento. se mide el indicio de anhídrido maleico (test UOP 326-58), el indicio de bromo (ASTM-1159 AP II) y la estabilidad a la oxidación del efluente del hidrotratamiento.

10 Los resultados obtenidos con estos tres catalizadores están reseñados en la Tabla 5.

TABLA V

Características	Carga	Catalizador E	Catalizador F	Catalizador G
15 Indicio de Anhídrido maléico.	20	0	0	0
Indicio de bromo	60	50	39	45
Estabilidad a la oxidación.**	6h	24h	48h	30h

20 * * Se determina el tiempo en horas, necesario para obtener 2 mg de gomas para 100 cm³ de producto por barbotteo de aire en la muestra a 82°C.

25 Se ve que solamente el catalizador F, todas las características del soporte del cual responden a las del invento, da buenos resultados.



1 Con el catalizador E, el producto obtenido
presenta todavía un indicio de bromo elevado y es poco
estable a la oxidación.

5 Los resultados son un poco mejores con el ca-
talizador G, pero todavía no son satisfactorios.

Se ve que las condiciones indicadas más arri-
ba (superficie específica, volumen y reparto poroso, aci-
dez), han de ser cumplidas todas para que se pueda sa-
car beneficio de las ventajas del invento.

10 En resumen la patente de invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

15 1.- Procedimiento perfeccionado de tratamiento de frac-
ciones petrolíferas en el cual se pone en contacto
estas fracciones con hidrógeno en presencia de un cata-
lizador formado de compuestos de metales de los grupos
VI_A y VIII depositados sobre un soporte de alúmina, ca-
racterizado porque dicha alúmina presenta una superficie es
20 pecífica de 40 a 100 m²/g, un volumen poroso de 0,4 a 0,8
cm³/g, correspondiendo más del 75 % de este volumen poro-
so a unos poros que tienen un diámetro incluido entre
100 y 2000 Angstroems, teniendo el alúmina una acidez
que corresponde a un calor de adsorción inferior a 0,04
25 caloría por milimol de NH₃, a la temperatura de utiliza-
ción del catalizador.



- 1 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual
 el volumen poroso es de 0,6 a 0,8 cm³/g, correspon-
 diendo más del 90% del volumen poroso a unos poros con
 diámetro incluido entre 100 y 2.000 Angstroems.
- 5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en
 el cual las fracciones petrolíferas están constituí-
 das por unos aceites lubricantes.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en
 el cual las fracciones petrolíferas están elegidas
10 entre los efluentes de las operaciones de pirolisis ta-
 les como el "visbreaking" el "coking" y el "steam-cra-
 cking".
- 5.- Procedimiento según una de las anteriores reivindi-
 caciones, en el cual el catalizador incluye de 2 a
15 12% en peso de metal, expresado en óxido, elegido entre
 el cobalto, el hierro y el níquel y de 5 a 16% de metal,
 expresado en óxido elegido entre el molibdeno y el tungst-
 eno.
- 6.- Procedimiento según una de las anteriores reivindi-
20 caciones, en el cual el contacto se realiza a 150-
 450°C, a 1-100 atmósferas, con un caudal volúmico hora-
 rio de fracción petrolífera líquida de 0,05 a 10 litros
 por cada litro de catalizador y una relación hidrogeno
 gaseoso/fracción petrolífera líquida, incluida entre 50 y
25 500 litros por litro, medida en las condiciones normales.



1968

1 7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de invención que se solici-
cita: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE TRATAMIENTO DE
FRACCIONES PETROLIFERAS".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de dieciocho
páginas mecanografiadas.

Madrid, 24 octubre 1.968.

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15