

401056

P.- 50.542 - 9

Case - 1443



Memoria descriptiva

Int. Cl.: B01J, C10G

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos
de América.

por: "UN METODO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE HIDRORREFI
NO"

(Clase Internacional B01j, C10g)

401056



Esta invención se refiere a un método para preparar un catalizador compuesto mejorado particularmente útil en el hidrorrefino y la conversión de aceites crudos residuales en fracciones de petróleo de menor punto de ebullición, incluyendo gasolinas, querosenos y aceites combustibles. Los aceites crudos residuales son los aceites residuales líquidos o semilíquidos recuperados como fracción de colas no destilable en la destilación de aceites crudos de petróleo craqueados. Los aceites crudos residuales son materiales refractarios con alto contenido de carbono a los que se hace referencia indistintamente como aceite asfáltico, asfalto líquido, aceite negro, colas de petróleo, residuo o crudo reducido residual. Los compuestos de nitrógeno y azufre indeseables, que se presentan invariablemente en los aceites crudos de petróleo residuales, pueden convertirse mediante hidrorrefino en amoníaco y sulfuro de hidrógeno que se separan fácilmente como productos gaseosos. Sin embargo, los asfaltenos insolubles en C_7 y otros materiales hidrocarbonados refractarios que constituyen la mayor parte del aceite crudo residual, no se convierten mediante hidrorrefino convencional en productos de petróleo destilables de más valor.

Un objeto de esta invención es proporcionar

401056

-9 M



5 un catalizador mejorado de hidrorrefino y su método de preparación. Un objeto adicional es presentar un procedimiento de hidrorrefino que usa dicho catalizador para convertir los aceites crudos residuales en productos de petróleo de menor punto de ebullición con contenido reducido de asfaltenos.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un método de preparar un catalizador de hidrorrefino que comprende: (a) la impregnación de un material de soporte de óxido inorgánico refractario con una solución acuosa de un compuesto soluble de un metal del Grupo VI B y un metal del Grupo VIII efectuando al mismo tiempo una evaporación rápida de agua desde dicha solución, siendo la proporción en volumen de solución impregnante a material de soporte de aproximadamente 0,5:1 a 2:1; (b) la calcinación parcial del material de soporte impregnado durante aproximadamente 1/2 hora por lo menos a una temperatura de aproximadamente 100 a 427°C; y (c) la calcinación del material procedente de la etapa (b) a una temperatura de aproximadamente 427 a 621°C durante aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 horas en una atmósfera que comprende como mínimo 25% de vapor de agua.

25 En otra realización, la presente invención proporciona un catalizador caracterizado por su método

10.075



401056

de preparación, que comprende: (a) la impregnación de un material de soporte de óxido inorgánico refractario con una solución acuosa de un compuesto soluble de un metal del Grupo VI B y un metal del Grupo VIII efectuando al mismo tiempo una evaporación rápida del agua de dicha solución, siendo la proporción en volumen de solución impregnante a material de soporte aproximadamente de 0,5:1 a 2:1; (b) la calcinación parcial del material de soporte impregnado durante aproximadamente 1/2 hora por lo menos a una temperatura de aproximadamente 100 a 427°C; y (c) la calcinación del material de la etapa (b) a una temperatura de aproximadamente 427 a 621°C durante aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 horas en una atmósfera que comprende 25% como mínimo de vapor de agua.

Todavía en otra realización la presente invención proporciona un procedimiento de hidrotratamiento que usa un catalizador preparado de acuerdo con el método de la presente invención.

Otros objetivos y realizaciones de esta invención se harán evidentes en la memoria descriptiva detallada siguiente.

El componente de óxido inorgánico refractario del catalizador compuesto de esta invención, a la vez que sirve como material de soporte para los otros com-

25.4.72.

401056



1972

ponentes catalíticos, contribuye a la actividad total y a la estabilidad del catalizador. Oxidos inorgánicos refractarios adecuados incluyen alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de boro y óxido de torio o combinaciones de ellos, particularmente alúmina en combinación con uno o más óxidos inorgánicos refractarios. Un material de soporte preferido es sílice compuesta con una cantidad equimolar de alúmina como mínimo. Un material de soporte particularmente preferido es alúmina compuesta con sílice en una proporción en peso de alúmina a sílice de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 9:1.

Se conocen muchos métodos para preparar el soporte preferido de sílice-alúmina. Estos métodos comprenden o bien la precipitación de uno de los componentes, alúmina o sílice, a partir de un sol en forma de un gel, siendo dicho gel impregnado a continuación con una solución de un precursor de gel adecuado del otro componente, el cual es precipitado a continuación para formar un co-gel de sílice-alúmina, o bien alternativamente, ambos componentes, sílice y alúmina, pueden ser co-precipitados a partir de un sol común. Un método preferido es preparar un sol de sílice ácido y un sol de alúmina y mezclar a continuación los soles en la proporción deseada.

401056



Existen varios procedimientos alternativos para preparar un sol de sílice ácido. En un método, un ácido mineral adecuado tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o ácido nítrico se añade a una solución acuosa de un silicato de metal alcalino, siendo preferido el silicato sódico, debido a su bajo precio y a su disponibilidad general. En un segundo método el silicato sódico se añade al ácido. La última técnica se prefiere, ya que la formación del sol de sílice se realiza siempre bajo condiciones ácidas y no hay peligro de que el sol solidifique prematuramente como en el caso del primer método cuando el pH del sistema se reduce de un valor elevado a un valor bajo. Pueden usarse concentraciones de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico de 10 a 40%. La solución de vidrio soluble puede prepararse a partir de silicatos sódicos comerciales, diluidos con agua para reducir la concentración de sílice en él hasta aproximadamente 5 a 15% en peso. El mezclado de ácido y vidrio soluble se lleva a cabo preferentemente con agitación y a una temperatura por debajo de aproximadamente 35°C. El pH del sol ácido en esta etapa estará en el margen de 1,5 a 2. Si se desea, el sol de sílice puede envejecerse a este pH durante 0,1 hasta 1 hora o más.

Aunque puede mezclarse con el sol de sílice

25.4.72.

401056



un precursor de sol de alúmina, tal como una solución acuosa de sulfato de aluminio, cloruro de aluminio o nitrato de aluminio, es preferible usar un sol verdadero de alúmina. Un método de preparar un sol de alúmina es la electrólisis de una solución de sal de aluminio. Con preferencia, el sol de alúmina se prepara mediante digestión de aluminio con solución acuosa de ácido clorhídrico y/o cloruro de aluminio, normalmente a aproximadamente la temperatura de reflujo, para formar un sol con proporción predeterminada de aluminio/cloruro. Esta proporción tiene influencia sobre las características de volumen de poros y diámetro de poros del soporte de sílice-alúmina, tal como se describe aquí más adelante.

Los soles de sílice y alúmina formados separadamente se mezclan a continuación para producir un hidrosol ácido de alúmina y sílice. El sol de alúmina puede añadirse al sol de sílice, o viceversa, o ambos pueden mezclarse continuamente con un mezclador intercalado en la conducción. El mezclado debe hacerse con agitación y con adición de agua, si es necesario, para evitar la gelificación prematura en este punto, ya que el sol mezclado está experimentando alguna polimerización conforme aumenta la viscosidad.

El catalizador de esta invención es eficaz,

1075



401056

particularmente, en el hidrorrefino y conversión de aceites residuales cuando se usa un material de soporte con un área específica de desde aproximadamente 175 hasta aproximadamente 380 m²/g, un volumen medio de poros de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 0,9 cm³/g, y un diámetro medio de poros de desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 200 Angstroms. Un método preferido de preparar el componente de sílice-alúmina, que proporciona un medio conveniente de desarrollar las propiedades físicas deseadas, se relaciona con la co-gelificación de un sol de alúmina y un sol de sílice para formar partículas esféricas de gel usando el método bien conocido de goteo de aceite, en el que la mezcla sol se vierte gota a gota en aceite caliente. De esta forma la sílice se cura térmicamente y la alúmina se cura químicamente con un agente de curado de amoníaco. Usualmente, el amoníaco se suministra mediante un precursor de amoníaco tal como urea o hexametileno tetramina, que se incluye en el sol. A continuación se envejecen las partículas de sílice-alúmina, usualmente durante aproximadamente 10 a 24 horas a aproximadamente 49 a 104°C y a un pH fijo. Pueden también usarse técnicas de envejecimiento a presión.

Normalmente, la proporción de aluminio/cloruro del sol de alúmina influenciará la densidad aparen

401056



5 te media del producto de sílice-alúmina, y correspondientemente, las características de volumen de poros y diámetro de poros de él. Otras variables del procedimiento que afectan las propiedades físicas del soporte del catalizador incluyen el tiempo, la temperatura y el pH a que dichas partículas se envejecen. Usualmente, temperaturas en el margen inferior y periodos de envejecimiento más cortos tienden hacia densidades aparentes mayores. Las propiedades de área específica son
10 normalmente una función de la temperatura de calcinación, siendo empleada adecuadamente una temperatura de desde aproximadamente 427 hasta 816°C.

15 Se añaden metales al soporte usando un compuesto soluble del componente metálico deseado para impregnar el material de soporte. El compuesto soluble sirve como un precursor del componente metálico, de forma tal que, después del calentamiento subsiguiente del material de soporte impregnado a una temperatura en que se efectúe la descomposición de dicho compuesto, se forma
20 sobre el material de soporte el compuesto metálico deseado. El catalizador de hidrorrefino de esta invención se prepara para que contenga por lo menos un componente metálico del Grupo VI B (cromo, molibdeno y wolframio) y, por lo menos, un componente metálico del
25 Grupo VIII (hierro, níquel, cobalto, platino, paladio,

401056

-9 MAYO 1972



rutenio, rodio, osmio e iridio). Compuestos adecuados de los metales del Grupo VI B incluyen molibdato amónico, paramolibdato amónico, ácido molibídico, cromato amónico, peroxicromato amónico, acetato crómico, cloruro cromoso, nitrato crómico, metawolframato amónico y ácido wolfrámico. La solución impregnante es adecuadamente una solución común de un compuesto metálico del grupo VI B y de un compuesto metálico del Grupo VIII. Los compuestos solubles adecuados de metales del Grupo VIII incluyen nitrato de níquel, sulfato de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel, fluoruro de níquel, yoduro de níquel, acetato de níquel, formiato de níquel, nitrato cobaltoso, sulfato cobaltoso, fluoruro cobaltoso, fluoruro férrico, bromuro férrico, nitrato férrico, sulfato férrico, formiato férrico, acetato férrico, cloruro de platino, ácido cloroplatínico, ácido cloropaládico, y cloruro de paladio. De los metales del Grupo VI B, se prefiere el molibdeno. El metal del Grupo VI B constituye preferentemente aproximadamente del 5 al 20% en peso del catalizador final. El metal del Grupo VIII, preferentemente níquel, constituye generalmente aproximadamente de 0,1 a 10% en peso del catalizador final.

La impregnación del material de soporte se consigue poniendo en contacto el material de soporte con la solución impregnante. Se ha comprobado que pro

401056



porciones en volumen de solución a soporte bajas son muy importantes para una impregnación satisfactoria de la base. Pueden usarse proporciones en volumen de 0,5:1 a 2:1, pero se prefieren proporciones de 0,6:1 a 1:1. La
5 ventaja de una baja proporción de solución a base es que el tiempo de secado se hace mínimo. 100 cm³ de catalizador (volumen aparente) soportarán aproximadamente 60 cm³ de solución impregnante. Sin embargo, existe
cierto peligro en usar solamente esta cantidad de solu-
10 ción, debido a que la solución puede no impregnar de una manera uniforme toda la base del catalizador, ya que puede no haber bastante solución para empapar toda la base. El empleo de 70 cm³ de solución por 100 cm³ de base de catalizador parece ser aproximadamente la cantidad ópti-
15 ma ya que el catalizador se saturará completamente con solución impregnante y habrá una pequeña cantidad de líquido libre desperdiciado. El empleo de mayor cantidad de solución impregnante que la requerida precisará de tiempos de secado más prolongados. Un método preferido
20 supone el empleo de un secador rotatorio con envolvente de vapor. El material de soporte se sumerge en la solución impregnante contenida en el secador y el material de soporte se voltea en él por el movimiento de rotación del secador. La evaporación de la solución en contacto
25 con el material de soporte se acelera mediante la apli-



401056

5 cación de vapor de agua a la envolvente del secador. La evaporación se facilita aún más mediante una purga continua del secador con un gas anhidro, tal como aire o nitrógeno. En cualquier caso, la solución impregnante se evapora en condiciones que reducen la materia volátil del material de soporte impregnado hasta menos de aproximadamente 50% en peso, según se determina por la pérdida de peso en ignición a 500°C. De esta forma el catalizador no perderá más del 50% de su peso si se calienta a 500°C.

10 El material de soporte impregnado se calcina a continuación en una atmósfera oxidante. La etapa de calcinación es la etapa crítica de la presente invención. Los métodos tradicionales de calcinación han sido usados con catalizadores impregnados convencionalmente con resultados solo medianos. La técnica nueva de impregnación usando una baja proporción en volumen de solución a base de catalizador proporcionó un catalizador mejorado, pero los catalizadores así producidos no eran todavía enteramente satisfactorios. Entonces, bastante inexplicablemente, una tanda de catalizador demostró una actividad superior en el hidrorrefino de aceites de petróleo. Se hicieron ensayos exhaustivos para determinar porqué el catalizador funcionaba tan bien. El contenido de metales y las composiciones de la base eran sustancialmente idénticos a los de los catalizadores anterior

401056

-9 72



res, pero la actividad superaba con mucho a la de los catalizadores de la técnica anterior.

Se examinó entonces cada una de las etapas del procedimiento de preparación para determinar si alguna aberración en la preparación del catalizador pudiera ser responsable de la extraordinaria actividad del catalizador. Una oscura anotación en un libro de registro de datos proporcionó la respuesta: un operador cansado había admitido sin darse cuenta vapor de agua en el aparato de calcinación del catalizador a temperatura elevada. La presencia de vapor de agua durante la calcinación a temperatura elevada fué la etapa clave para producir catalizadores superiores de hidrorrefino.

Investigaciones posteriores de este llamativo fenómeno indicaron que el vapor de agua no era esencial durante la primera etapa de calcinación, aunque su presencia no era particularmente dañina. Las funciones principales de la primera etapa, o zona I, o calcinación parcial son las de secar suavemente el catalizador y descomponer, al menos parcialmente, los compuestos metálicos. Poner catalizador húmedo directamente en una calcinación a alta temperatura, o zona II, daña el catalizador, ya que el agua se convierte en vapor de agua y rompe o revienta algunas partículas del catalizador. La descomposición rápida de algunos compuestos metálicos dañarí

401056



también el soporte del catalizador. Esta zona I de calcinación requiere solamente aproximadamente 1/2 a 2 horas a una temperatura relativamente baja. Han dado buenos rendimientos temperaturas de aproximadamente 260 a

5 427°C.

En la zona II de calcinación, se requirió por lo menos aproximadamente 25% de vapor de agua, aunque 50% como mínimo de vapor de agua dió aún mejores resultados. La función exacta del vapor de agua no es aún

10 conocida, pero se cree que produce algunos poros grandes en la base del catalizador. Estos poros grandes permiten a los asfaltenos "ver" más catalizador. Se piensa que esto no es estrictamente una función del área específica, ya que los catalizadores de la técnica anterior con aberturas de poros pequeñas pero con áreas específicas muy grandes (400 a 500 m² por gramo) han sido malos catalizadores de hidrorrefino.

15

La zona II de calcinación está a una temperatura más elevada, aproximadamente 427 a 621°C durante

20 aproximadamente 1 a 4 horas. Se aprecia una mejora con cantidades crecientes de vapor de agua en la segunda etapa de calcinación, siendo preferidas las de aproximadamente desde 60 hasta 80%. En algunos casos, se ha usado con éxito casi 100% de vapor en esta segunda zona

25 de la etapa de calcinación.

25.4.72.

401056



-9

72

En un procedimiento de hidrorrefino, usando el catalizador de la presente invención, se calientan un aceite crudo residual e hidrógeno a aproximadamente 260 a 510°C y se ponen en contacto con el catalizador.

5 Se suministran usualmente aproximadamente 89 a 4.450 volúmenes de hidrógeno a 15°C y 1 atmósfera por volumen de aceite a 15°C, V/V,. La velocidad espacial hora

10 ría de líquido en la zona de reacción, o volumen por hora de aceite a 15°C por volumen de catalizador, VEHL, puede variar desde aproximadamente 0,1 a 10. La presión en la zona de reacción puede ser de aproximadamente 35 a 341 atm. El efluente de la zona de reacción es

15 hecho pasar a un separador a alta presión y baja temperatura en el cual un gas rico en hidrógeno se separa de un líquido. El gas se recircula a la zona de reacción. Se añade gas rico en hidrógeno de procedencias convencionales al gas recirculado para reponer el hidrógeno consumido en la zona de reacción. El líquido se envía

20 a una columna de separación adecuada para eliminar sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos ligeros, incluyendo metano, etano y propano.

Los siguientes ejemplos se presentan como ilustración de la presente invención y no se pretende que sean una limitación indebida del alcance general-

25 mente amplio de la invención, según se establece en las

401056-9



reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO I

5 Un material de soporte calcinado de alúmina-
síllice en la forma de esferas de 1,6 mm y que compren-
día 88% en peso de alúmina y 12% en peso de sílice se
impregnó con 2% en peso de níquel y 16% en peso de mo-
libdeno. El material de soporte tenía un área específi-
ca de aproximadamente $285 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen medio de po-
ros de aproximadamente $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una densidad aparen-
te media de aproximadamente $0,44 \text{ g}/\text{cm}^3$. La impregnación
se efectuó sumergiendo aproximadamente 600 kg de material
de soporte en una solución de ácido molíbdico al 85%
15 (231,3 kg) y nitrato de níquel hexahidratado (80,9 kg)
disueltos en 975 litros de solución acuosa de amoníaco
al 6,0% en peso. De esta forma, el volumen de cataliza-
dor era de aproximadamente 1.365 litros, y el volumen
de solución era de aproximadamente 1.000 litros debido
20 al ligero aumento de volumen de los 975 litros de solu-
ción de amoníaco a causa de la adición de los compuestos
de níquel y molibdeno. De esta forma, la proporción vo-
lumétrica de solución a material de soporte era aproxi-
madamente de 0,73. El material de soporte se volteó en
25 la solución descrita durante 10 minutos aproximadamente

25.4.72.

401056



a la temperatura ambiente en un secador rotatorio con
envolvente de vapor. A continuación, se aplicó vapor
de agua de aproximadamente 5 atm a la envolvente del
secador y la solución se evaporó durante un periodo de
5 4 horas para producir un producto seco que presentaba
una pérdida por ignición a 500°C de 35 a 45% en peso.
A continuación el material seco se pasó a través de un
horno con doble zona de oxidación sobre una cinta trans-
portadora. Las esferas se calentaron en la zona I con
10 aire sustancialmente seco, y en la zona II con aire con-
teniendo aproximadamente 70% de vapor. El tiempo de per-
manencia en la zona I fué de 1 hora aproximadamente, y
el tiempo de permanencia en la zona II fué de 2 horas
aproximadamente. La temperatura de la zona I fué de
15 343°C y la temperatura de la zona II fué de 552°C. El
producto catalizador esferoidal tenia un área específi-
ca de 150 m²/g aproximadamente, un volumen medio de po-
ros de 0,45 cm³/g aproximadamente y un diámetro medio
de poros de 115 Angstroms aproximadamente.

20

EJEMPLO II

El catalizador del Ejemplo I se evaluó con
respecto a la conversión de un aceite crudo residual,
25 - una materia prima de fracción de colas de destilación

25.4.72.

401056



5 en vacío. Se colocaron aproximadamente 100 cm³ de catalizador en forma de lechos de 10 cm³ cada uno y separados mediante aproximadamente 2 cm³ de arena en un reactor pequeño, básicamente una tubería, con un diámetro interior de 2,0 cm. La alimentación de fracción de co-
10 las de destilación en vacío se calentó hasta 380°C aproximadamente y se cargó en corriente descendente a través del catalizador con hidrógeno de recirculación suficiente para proporcionar 267 V/V de hidrógeno. La presión en la zona de reacción fué de 205 atm. La temperatura de salida del reactor fué de 425°C. El efluente del reactor se recuperó en un separador a alta presión y el hidrógeno se separó y recirculó al reactor. El producto líquido recuperado del separador se trató en una columna de separación hasta agotamiento.

15 La materia prima de carga se trató a una VEHL (velocidad espacial horaria de líquido) de 1,0 aproximadamente durante las primeras 27 a 35 horas de funcionamiento, y a una VEHL de 0,5 aproximadamente durante las
20 horas 35 a 51 de funcionamiento. Se analizarón el producto a VEHL de 1,0 y el producto a VEHL de 0,5 así como la materia prima de carga. Se hizo un ensayo similar usando la misma alimentación y el mismo equipo, con un catalizador que había sido calcinado a alta temperatura sin adición de vapor de agua. Se analizaron los pro
25

25.4.72.

401056



ductos. A continuación se tabulan los resultados de am
bos ensayos:

5	% en peso	Materia pri ma de carga	Producto Total		Producto Total	
			(Catalizador de la presente invención) VEHL 1	(Catalizador de la técnica anterior) VEHL 0,5	(Catalizador de la presente invención) VEHL 1	(Catalizador de la técnica anterior) VEHL 0,5
	Azufre	3,18	0,25	0,05	0,35	0,21
	Insoluble en C7	4,7	1,21	0,44	1,69	1,03
10	Hidrógeno	10,33	12,0	12,5	12,0	12,3
	Destilable	26,5	81	87	79	85
	Densidad a 15°C	1,008	0,925	0,907	0,924	0,913

15 La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, el 25 de Mar-
zo de 1971, bajo el N° 128.114, se acoge a los benefi-
cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva, que

26.4.72.

401056



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5
10
15
1^a.- Un método para preparar un catalizador de hidrorrefino que comprende: (a) impregnar un material de soporte de óxido inorgánico refractario con una solución acuosa de un compuesto soluble de un metal del Grupo VI B y un metal del Grupo VIII al mismo tiempo que se efectúa una evaporación rápida de agua desde dicha solución, siendo la proporción en volumen de solución impregnante a material de soporte de 0,5:1 a 2:1 aproximadamente; (b) calcinar parcialmente el material de soporte impregnado durante aproximadamente 1/2 hora por lo menos a una temperatura de 100 a 427°C aproximadamente; y (c) calcinar el material de la etapa (b) a una temperatura de 427 a 621°C aproximadamente durante aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas en una atmósfera que comprende aproximadamente 25% de vapor como mínimo.

20
2^a.- Un método según la reivindicación 1, en el que el material de soporte impregnado se seca en la etapa (a) hasta que presenta una pérdida por ignición a 500°C de menos de aproximadamente 50% en peso.

25
3^a.- Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material de soporte impregnado se

26-7-74

- 20 -

401056 29 JUL



seca en la etapa (a) durante aproximadamente 4 horas o menos hasta que presenta una pérdida por ignición a 500°C de aproximadamente 35 a 45% en peso.

5

4a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción en volumen de solución impregnante a material de soporte es de 0,6:1 a 1:1 aproximadamente.

10

5a.- Un método según la reivindicación 4, en el que la proporción en volumen de solución impregnante a material de soporte es de aproximadamente 0,7:1.

15

6a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la duración de la etapa (b) es 1/2 a 2 horas aproximadamente, y la temperatura es de 260 a 427°C aproximadamente.

20

7a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en una atmósfera que contiene menos de 50% en volumen de vapor de agua aproximadamente.

25

8a.- Un método según la reivindicación 7, en el que la etapa (b) se realiza en aire sustancialmente seco.

9a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (c) se realiza en una atmósfera que contiene 60 a 80% en volumen de vapor de agua aproximadamente.

Rey

401056

401056 20



10a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material de soporte comprende sílice y alúmina.

5 11a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material de soporte comprende alúmina compuesta con sílice en una relación en peso de alúmina a sílice de 3:1 a 9:1 aproximadamente.

10 12a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material de soporte tiene un área específica de 175 a 380m² /g aproximadamente y un diámetro medio de poros de 70 a 200 Angstroms aproximadamente.

15 13a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la solución acuosa es una solución común de un compuesto soluble de molibdeno y un compuesto soluble de níquel.

20 14a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la solución impregnante comunica al catalizador acabado 5 a 20% en peso de molibdeno aproximadamente y 0,1 a 10% en peso de níquel aproximadamente.

15a.- UN METODO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE HIDRORREFINO.

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

ky

401056

29 JUL



Esta Memoria consta de ventitres hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUL. 1974

P.A. Alberto de Eizaguru
Per Eizaguru

26-7-74
VGD.

- 23 -

Ry