

436073

P.- 59.999

Case: 1621

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: B01J

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect  
Roads, Des Plaines, Illinois 60016,  
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE PARTICULAS DE  
CATALIZADOR EXTRUIDAS"  
(Clase Internacional B01J)

La presente invención se refiere a un método de producción de catalizador para proporcionar un catalizador de conversión de hidrocarburos' mejorado. Esta invención tiene como finalidad un método de aumentar el tamaño de poro de un catalizador soportado sobre un óxido inorgánico refractario.

Los catalizadores producidos de acuerdo con el método de esta invención son particularmente útiles para la refinación hidrogenante de aceites crudos de petróleo y, también, para la refinación hidrogenante de aceites residuales recuperados como fracción de colas en la destilación de aceites crudos de petróleo. A los aceites residuales se hace referencia variamente como aceite de asfalteno, asfalto líquido, aceite negro, colas de petróleo, residuo, crudo reducido residual, aceite combustible para calderas, etc. Los aceites crudos y los aceites residuales de petróleo contienen, normalmente, compuestos nitrogenados y sulfurados y asfaltenos insolubles en heptano, los cuales, solos o en combinación, perjudican gravemente la conversión de dichos aceites en fracciones más útiles de los mismos, de menor punto de ebullición. Los compuestos nitrogenados y sulfuros se pueden reducir hasta un nivel aceptable en las condiciones de refinación hidrogenante, mediante las cuales son convertidos en amoníaco y sulfuro de hidrógeno y

fácilmente separados en forma de productos gaseosos. La  
reducción de los asfaltenos insolubles en heptano es  
substancialmente más difícil. Estos compuestos tienden  
a depositarse dentro de una zona de reacción y sobre el  
5 catalizador situado en ella, formando un residuo hidro-  
carbonado gomoso que funciona como un precursor de co-  
que. El depósito de este residuo constituye una pérdida  
importante de producto y es deseable, económicamente,  
convertir tales asfaltenos en fracciones hidrocarbonadas  
10 útiles.

La importancia de las características de volum  
men de poros diámetro de poro de un catalizador con res-  
pecto a la refinación hidrogenante de aceite crudo y de  
aceites residuales y, particularmente, con respecto a  
15 la conversión de asfaltenos insolubles en heptano, es  
evidente con referencia a la patente de Estados Unidos  
Nº 3.666.685. Por lo tanto, se ha demostrado que un ca-  
talizador que tiene, por lo menos, 0,4 centímetros cúbi  
cos por gramo de su volumen de poros total asociado con  
20 poros que tienen un diámetro de poro medio comprendido  
entre aproximadamente 100 y aproximadamente 500 Angs-  
toms, es un catalizador de refinación hidrogenante par-  
ticularmente eficaz, especialmente, en lo que se refie-  
re a la conversión de asfaltenos insolubles en heptano.

25 Un objeto de esta invención es presentar un

nuevo método de producción de catalizador. Un objeto más específico es presentar un método de aumentar el volumen de macroporos de un catalizador soportado sobre un óxido inorgánico refractario. Se entiende por macroporos aquellos poros con un diámetro medio superior a unos 100 Angstroms, medido mediante un porosímetro de mercurio.

En uno de sus aspectos generales, la presente invención consiste en un método de producción de catalizador, que comprende mezclar un óxido inorgánico refractario en polvo, con un lubricante-aglomerante; añadir a la mezcla un agente de peptización y un agente tensioactivo soluble en agua; extruir la pasta resultante; y secar y calcinar el producto extruido.

Otros objetos y realizaciones de esta invención resultarán evidentes en la siguiente descripción de tallada.

Con arreglo al método de esta invención, se mezcla primeramente un óxido inorgánico refractario en polvo, con un aglomerante, el cual sirve también como lubricante en el subsiguiente procedimiento de extrusión. Tales lubricantes-aglomerantes son bien conocidos en la técnica e incluyen almidón, poli(alcohol vinílico), metilcelulosa, grafito, micropoliétileno y similares. El óxido inorgánico refractario en polvo se mezcla adecuadamente con desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente

5% en peso de lubricante-aglomerante.

Los óxidos inorgánicos refractarios aquí consi-  
derados incluyen los óxidos inorgánicos refractarios na-  
turales, así como los preparados sintéticamente. Oxidos  
5 inorgánicos refractarios adecuados incluyen materiales  
tales como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de  
torio, óxido de boro, y similares, así como materiales  
compuestos de los mismos, por ejemplo, alúmina-sílice,  
alúmina-óxido de zirconio, etc. La alúmina es un óxido  
10 inorgánico refractario preferido, particularmente con re-  
lación a la refinación hidrogenante de crudos y de acei-  
tes residuales, como la que aquí se considera. La alúmi-  
na empleada en la producción del catalizador de esta in-  
vención puede ser cualquiera de los diversos óxidos de  
15 aluminio hidratados o geles de alúmina, tales como boeh-  
mita, gibbsita, bayerita, y similares. También se emplea,  
adecuadamente, un monohidrato de alúmina alfa de la es-  
tructura de la boehmita, tal como se recupera como sub-  
producto en la fabricación de alcohol por hidrólisis de  
20 un alcoholato o alcóxido de aluminio. Son particularmen-  
te adecuadas las alúminas activadas, tales como las que  
han sido tratadas térmicamente a una temperatura supe-  
rior a unos 400°C con eliminación de, por lo menos, una  
parte del agua química y/o físicamente combinada y de  
25 los grupos hidroxilo comúnmente asociados con ellas.

Preferiblemente, la alúmina es una alúmina activada, ca-  
racterizada por un área superficial de desde aproximada-  
mente 100 hasta aproximadamente 500 metros cuadrados  
por gramo, especialmente alúmina gamma y esta preparadas  
5 por un tratamiento térmico a una temperatura compendi-  
da generalmente en el margen de aproximadamente 400°C  
hasta aproximadamente 850°C.

Los agentes de peptización utilizables en la  
presente invención son aquéllos que se describen común-  
mente en la técnica para la conversión de geles a su  
10 forma de sol. Por lo tanto, el agente de peptización  
puede ser el agua, o un ácido débil, tal como ácido fórmico,  
ácido acético, ácido propiónico, etc. Los ácidos  
más fuertes, tales como el ácido sulfúrico, ácido clor-  
15 hídrico, ácido nítrico, etc., impiden sustancialmente  
el efecto beneficioso del agente tensioactivo y no son  
adecuados para ser utilizados en la presente invención.  
El agua es un agente de peptización preferido. En cual-  
quier caso, solamente se emplea la cantidad de agente de  
20 peptización suficiente para convertir el gel en una masa  
plástica blanda y manejable, siendo la cantidad insufi-  
ciente para convertir completamente el gel en sol. El  
agente de peptización puede ser combinado con el gel de  
óxido inorgánico refractario en polvo, juntamente con  
25 el agente tensioactivo, colocando el gel en un agitador

mecánico adecuado y añadiendo el agente de peptización y el agente tensioactivo a éste, durante la operación de mezclado.

5 En el método de esta invención son utilizables diversos agentes tensioactivos, que incluyen agentes ten-  
sioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, siempre que éstos no dejen ningún residuo perjudicial para el  
producto catalítico en el uso a que se destina. Los agen-  
tes tensioactivos adecuados incluyen alcoholes de 3 a 12  
10 átomos de carbono, poliéteres de alcoholes primarios li-  
neales, dimetil-siliconas, copolímeros de silicio-poli-  
éter, y también los diversos y bien conocidos polioxi-  
etilen-alcoholfenoles, polioxietilen-ésteres de ácidos  
grasos, polioxietilen-alcoholes, polioxietilen-mercapta-  
15 nos, polioxietilen-alcoholaminas, polioxietilen-alcohol-  
amidas, y similares. Un agente tensioactivo particularmen-  
te adecuado es un poliéter de alcohol primario lineal,  
que puede adquirirse bajo la marca registrada Antarox  
BL-240. Preferiblemente, el agente tensioactivo se utili-  
za en la proporción comprendida entre aproximadamente  
20 0,1 y aproximadamente 10,0 % en peso del hidrogel de óxi-  
do inorgánico refractario.

La operación de extrusión se efectúa, adecuada-  
mente, con un aparato de extrusión comercial. Por ejem-  
plo, la pasta se trata de una manera continua, pasándola  
25

por un cilindro mediante un husillo giratorio y haciéndola pasar a presión a través de una boquilla que comprende una multitud de aberturas de un diámetro apropiado para producir un producto extruido del tamaño deseado. La pasta se hace pasar a presión, de una manera continua, a través de la boquilla, a una presión de por lo menos aproximadamente 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos y se corta en partículas de la longitud deseada mediante una cuchilla giratoria. Después de que la pasta ha sido extruida, se secan y calcinan las partículas extruidas. El secado se efectúa, usualmente, a temperaturas de hasta aproximadamente 200°C, a lo largo de un período de 1 a aproximadamente 24 horas. La calcinación se realiza, preferiblemente, en una atmósfera oxidante, tal como aire, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 850°C, y se consuma, adecuadamente, en un período de 2 a 4 horas.

Los catalizadores de refinación hidrogenante contienen, típicamente, como componente catalítico, un metal del grupo VIB y un metal del grupo VIII, y/o los óxidos y sulfuros de los mismos. De los metales del grupo VIB, es decir, molibdeno, wolframio y cromo, se prefiere, generalmente, el molibdeno, y de los metales del grupo VIII, es decir hierro, níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio, se prefiere, generalmen-

te, el níquel. Dichos componentes, por ejemplo el molibdeno y el níquel, o un compuesto precursor adecuado de los mismos, tales como ácido molíbdico y nitrato de níquel, pueden ser mezclados con las partículas extruidas, mediante técnicas de impregnación y/o de intercambio de 5 iones. Dichos componentes pueden ser mezclados con el material de partida de óxido inorgánico refractario antes de mezclar el óxido inorgánico con el lubricante-aglomerante y de la subsiguiente adición del agente tensoactivo y del agente de peptización. O bien, una solución acuosa de un compuesto soluble de dichos componentes catalíticos puede mezclarse con, o servir como, dicho agente de peptización y ser, así, mezclado con las partículas extruidas. Alternativamente, dichos componentes 10 catalíticos pueden ser mezclados con las partículas extruidas acabadas, mediante técnicas de impregnación y/o intercambio de iones, bien sea antes o después de que las partículas extruidas hayan sido secadas y calcinadas. Sin embargo, en el caso de que los componentes catalíticos o un compuesto precursor de los mismos, sean 15 añadidos a las partículas extruidas calcinadas, el material compuesto resultante requerirá, invariablemente, una calcinación adicional. 20

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar una realización preferida de esta invención y no se 25

pretende que sean una indebida limitación del alcance generalmente amplio de la invención como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

#### EJEMPLO I

5                   En la producción de partículas de catalizador extruidas de acuerdo con el método de esta invención, un monohidrato de alúmina alfa finamente pulverizado, se mezcló con aproximadamente 2% en peso de metilcelulosa, como aglomerante y lubricante. Se añadió a la mezcla una  
10                   cantidad suficiente de agua, como agente de peptización, para formar una pasta extruible blanda, conteniendo el agua aproximadamente 2 g de Antarox BL-240, como agente tensioactivo. El agente tensioactivo o detergente es un poliéter de alcohol primario lineal. La mezcla resultante se molió y amasó durante aproximadamente 30 minutos  
15                   y, después, se extruyó bajo una presión de 105 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y se secó y calcinó a 650°C aproximadamente, para obtener partículas extruidas de un diámetro de 0,8 a 3,2 mm. El producto extruido se designa en lo que  
20                   sigue, como catalizador A.

#### EJEMPLO II

                  En este ejemplo, las partículas extruidas fueron preparadas sustancialmente como se ha descrito en el Ejemplo I, a excepción de que se omitió el lubricante aglomerante. Por lo tanto, se añadió una cantidad de  
25

agua suficiente a un monohidrato de alúmina alfa en polvo, para formar una pasta extruible blanda, conteniendo el agua aproximadamente 10% en peso de Antarox BL-240, como agente tensioactivo. La mezcla resultante se extru  
5 yó bajo una presión de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y se secó y calcinó a 650°C aproximadamente, para obtener partículas extruidas de un diámetro de 0,8 a 3,2 mm. El producto extruido se designa, en lo que sigue, como catalizador B.

10 EJEMPLO III

En este ejemplo, se prepararon partículas extruidas sustancialmente como se ha descrito en el Ejemplo I, a excepción de que se omitió el agente tensioactivo. Por lo tanto, se mezcló un monohidrato de alúmina  
15 alfa finamente pulverizado, con aproximadamente un 2% en peso de metilcelulosa, como aglomerante y lubricante. Se añadió a la mezcla una cantidad suficiente de agua, como agente de peptización, para formar una pasta extruible blanda. La pasta resultante se extruyó bajo una presión de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y se secó y calcinó a  
20 650°C aproximadamente, para obtener partículas extruidas de un diámetro de 0,8 a 3,2 mm. El producto extruido se designa, en lo que sigue, como catalizador C.

25 EJEMPLO IV

En este ejemplo, se prepararon partículas ex-

truidas sustancialmente como se ha descrito en el Ejemplo I, a excepción de que se omitieron, tanto el lubricante-aglomerante; como el agente tensioactivo. Por lo tanto, se añadió una cantidad suficiente de agua a un monohidrato de alúmina alfa en polvo, para formar una pasta extruible blanda. La pasta resultante se extruyó bajo una presión de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y se secó y calcinó a 650°C aproximadamente, para obtener partículas extruidas de un diámetro de 0,8 a 3,2 mm. El producto extruido se designa en lo que sigue, como catalizador D.

La Tabla I siguiente compara el catalizador A obtenido utilizando el método de la presente invención, con los catalizadores B, C y D, en los que se omitió la nueva combinación de lubricante-aglomerante y agente tensioactivo.

TABLA I

<u>Catalizador</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Agente tensioactivo,				
% en peso	10	10	--	--
5 Aglomerante lubricante,				
% en peso	2	--	2	--
Volumen de poros total,				
cm <sup>3</sup> /g	0,950	0,769	0,721	0,473
10 Volumen de microporos,				
cm <sup>3</sup> /g	0,450	0,533	0,517	0,338
Volumen de macroporos,				
cm <sup>3</sup> /g	0,500	0,236	0,204	0,135
Diámetro de poro medio, A	130	112	93	111
15 Densidad de partícula,				
gramos/cm <sup>3</sup>	0,802	0,931	0,977	1,303

Como puede verse con referencia a la Tabla I, el tamaño de poro de las partículas extruidas preparadas con el lubricante aglomerante y el agente tensioactivo, es sustancialmente mayor (130 Angstroms) que el de las partículas extruidas, utilizando solamente el agente ten-  
 20 sioactivo (112 Angstroms) o utilizando solamente el lu-  
 bricante-aglomerante (93 Angstroms) o no utilizando nin-  
 guno, de éstos (111 Angstroms). Se observará, además, que  
 25 el volumen de macroporos del catalizador A es mayor en

un factor de por lo menos 2, que el del catalizador B, el catalizador C o el catalizador D.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 29 de Marzo de 1974, bajo el N<sup>o</sup> 456.483, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1<sup>a</sup>.- Un método para la producción de partículas de catalizador extruidas, de mayor volumen de macroporos, que comprende: a) mezclar un óxido inorgánico refractario, en polvo, con un lubricante-aglomerante; b) añadirle un agente de peptización y un agente tensioactivo soluble en agua; c) extruir la pasta resultante; y d) secar y calcinar el producto extruido.

25 2<sup>a</sup>.- Método de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que

se utiliza desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso de agente tensioactivo, basado en el peso del óxido inorgánico refractario.

5 3ª.- Método de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se utiliza de 0,01 a 5% en peso de lubricante-aglomerante, basado en el peso del óxido inorgánico refractario.

10 4ª.- Método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el óxido inorgánico refractario es alúmina.

5ª.- Método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el óxido inorgánico refractario es monohidrato de alúmina alfa.

15 6ª.- Método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el lubricante-aglomerante es metilcelulosa.

20 7ª.- Método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el agente tensioactivo es un políéster de alcohol primario lineal.

8ª.- Método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, el cual se caracteriza, además, porque dicha pasta contiene adicionalmente, un aluminosilicato cristalino.

25 9ª.- Método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que las partículas extruidas se calci

nan a una temperatura de aproximadamente 350 a 850°C.

10ª.- Un método para la producción de partículas de catalizador extruidas.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 05.OCT.1976

10

P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
Por Poder,



15

20

25

ENC.