

437084

28 MAYO 1975

P.- 60.379

Case: 1629

Int. Cl. C10G // B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA HIDROCRaquear HIDROCARBUROS"

La presente invención se refiere a un nuevo com
puesto catalítico que tiene excepcional actividad, selec-
tividad y resistencia a la desactivación, cuando se emplea
en un proceso de conversión de hidrocarburos. Esta inven-
5 ción se refiere también a la preparación de un nuevo com-
puesto catalítico. Más particularmente, la invención se re-
fiere a un catalizador que es útil para llevar a cabo el
craqueo hidrogenante de hidrocarburos.

La hidrogenación destructiva por medios catalíti-
10 cos, denominada más comunmente craqueo hidrogenante, es an-
tigua y bien conocida en la técnica. La hidrogenación des-
tructiva de los aceites hidrocarbonados, que habitualmente
son un alquitrán de hulla o una fracción de petróleo de pun-
to de ebullición alto, tal como gasoil o crudos desprovis-
15 tos de las fracciones ligeras, se efectúa por lo general a
temperaturas y presiones relativamente altas.

Si bien han sido propuestos muchos tipos de com-
posiciones catalíticas para la hidrogenación destructiva o
craqueo hidrogenante, se ha encontrado que son especialmen-
20 te adecuados catalizadores constituidos por sílice, alúmi-
na, wolframio y níquel. Tales catalizadores son bien cono-
cidos en la técnica del cracking hidrogenante.

Estos catalizadores conocidos, aun cuando buenos,
no eran totalmente satisfactorios. Ha existido un interés con-
25 tinuado en catalizadores de craqueo hidrogenante de este ti

po, mejorados.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un compuesto catalítico que comprende un material de soporte de sílice-alúmina gelificadas conjuntamente, que está constituido por 43 a 57% en peso, aproximadamente, de alúmina y 57 a 43% en peso, aproximadamente, de sílice, y en donde dicho compuesto contiene, sobre base elemental, de 2 a 10% en peso, aproximadamente, de níquel y de 8 a 20% en peso, aproximadamente, de componente de wolframio.

La base de catalizador de sílice-alúmina gelificadas conjuntamente, se encuentra, de preferencia, en estado de xerogel, es decir, está suficientemente seco para proporcionar la estructura microporosa habitual, y, por tanto, una superficie disponible apreciable. También es posible usar una base de catalizador de sílice-alúmina, rígida, que ha sido secada simplemente a una temperatura relativamente baja, por ejemplo, de 125°C, y que todavía contiene cantidades considerables de agua. Sin embargo, en este último caso, el grado de secado debe ser suficiente no obstante, para separar esencialmente la totalidad del agua de los poros de la base.

El catalizador de la presente invención puede ser utilizado para conseguir la máxima producción de GPL (gas de petróleo licuado) en la zona del propano/butano a partir de destilados cuya zona de ebullición corresponde a la nafta o

gasolina. Cargas más pesadas, incluyendo querosenos, gasoil ligero, gasoil pesado, gasoil de intervalo de ebullición completo, y "aceites negros", pueden ser convertidos con facilidad en productos normalmente líquidos de intervalo de ebullición más bajo, incluyendo gasolinas, querosenos, destilados medios, aceites lubricantes, etc.

Los compuestos catalíticos, preparados para la conversión de sustancias hidrocarbonadas y en particular los destinados a utilización en un proceso de cracking hidrogenante, han estado constituidos tradicionalmente por elementos metálicos escogidos del Grupo VIII de la Tabla Periódica; sin embargo, se incorporan a ellos con bastante frecuencia componentes metálicos del Grupo VI-B. En aquellos casos en que el craqueo hidrogenante se desea acompañar por algún proceso de refinado hidrogenante, (desulfuración, desnitrificación etc.) los componentes metálicos preferidos han sido níquel y molibdeno, y níquel y wolframio, componentes que se combinan habitualmente con un material de soporte poroso, que comprende tanto alúmina como sílice, bien sea amorfas bien de naturaleza zeolítica. Puede encontrarse en la bibliografía una evidencia extensa que confirma la capacidad del componente de níquel para llevar a efecto tanto las reacciones de craqueo como de hidrogenación. Además, la técnica anterior indica una preferencia para dos métodos particulares de preparación del catalizador. Se pre

fiere principalmente un procedimiento de impregnación en el que un material de soporte previamente formado, calcinado con anterioridad, que se precipita de un modo constituido por múltiples etapas, tal y como se describe más adelante en esta Memoria, se pone en contacto con compuestos solubles, adecuados, del componente de níquel y el componente del Grupo VI-B, cuando se utiliza este último. La impregnación lleva consigo la desecación subsiguiente a una temperatura de 149°C aproximadamente, y oxidación a una temperatura de 593°C aproximadamente. El esquema de la preparación preferida en segundo lugar, lleva consigo coprecipitar todos los componentes del catalizador, incluyendo los del material de soporte.

Se ha encontrado que puede prepararse un catalizador de craqueo hidrogenante, eficaz, de sílice-alúmina-níquel-wolframio, cuando el contenido de alúmina del soporte de sílice-alúmina gelificados conjuntamente, se mantiene dentro del intervalo crítico comprendido entre 43 y 57 por ciento en peso, aproximadamente, de alúmina. Así pues, es ahora posible preparar un catalizador de craqueo hidrogenante más activo y estable.

Como es habitual en la técnica de la catálisis, cuando se hace referencia al metal o metales catalíticamente activos, se entiende que se incluye la existencia de tal metal en estado elemental o en alguna forma tal como óxido,

sulfuro, haluro, etc. Independientemente del estado en que existan en realidad los componentes metálicos. Las concentraciones se consideran como si existieran en estado elemental.

5

10

15

20

25

El método preferido para preparar el soporte de sílice-alúmina gelificadas conjuntamente, es por el bien conocido método de la gota de aceite, que permite la utilización del soporte en forma de macroesferas. Por ejemplo, se mezcla un sol de alúmina, utilizado como fuente de alúmina, con una solución de vidrio soluble acidificada, como fuente de sílice, y después la mezcla se interpone con un agente de gelificación adecuado, por ejemplo, urea, hexametilentetraamina, o sus mezclas. La mezcla se descarga mientras todavía está por debajo de la temperatura de gelificación, y por medio de una boquilla o un disco giratorio, se hace llegar a un baño de aceite caliente mantenido a la temperatura de gelificación. La mezcla se dispersa en el baño de aceite como gotitas que se configuran en partículas de gel esferoidales durante el paso a su través. El sol de alúmina se prepara preferiblemente mediante un método en el que se mezclan gránulos de aluminio con una cantidad de agua tratada o desionizada, añadiéndose ácido clorhídrico en cantidad suficiente para digerir una parte del aluminio metálico y formar el sol deseado. Se obtiene una velocidad de reacción adecuada aproximadamente a la temperatura de reflujo de

la mezcla.

5 Las partículas de gel esferoidales preparadas mediante el método de la gota de aceite se envejecen, habitualmente en el baño de aceite, durante un periodo de 10-16 horas por lo menos, y después en un medio alcalino o bá-
sico adecuado durante 3 a 10 horas aproximadamente, por lo menos, y finalmente se lavan con agua. La apropiada gelificación de la mezcla en el baño de aceite, así como el envejecimiento subsiguiente de las esferas de gel, no se consigue con facilidad por debajo de 49°C aproximadamente, y a
10 99°C aproximadamente, el rápido desprendimiento de los gases tiende a romper y a debilitar de otros modos las esferas. Manteniendo una presión superior a la atmosférica suficiente durante las etapas de formación y envejecimiento,
15 con objeto de mantener agua en la fase líquida, puede emplearse una temperatura más alta, con frecuencia con resultados mejorados. Si las partículas de gel se hacen envejecer a una presión superior a la atmosférica, no es necesaria una etapa de envejecimiento alcalino.

20 Las esferas se lavan con agua, de preferencia con agua que contiene una pequeña cantidad de hidróxido de amonio y/o nitrato de amonio. Después de lavar, se secan las esferas a una temperatura comprendida entre 93°C y 316°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo comprendido entre
25 6 y 24 horas o más, aproximadamente, y después se calcinan

a una temperatura de 427°C a 760°C, aproximadamente, durante un periodo de 2 a 12 horas o más, aproximadamente.

5 El componente de níquel y el componente de wolframio se mezclan con el material de soporte de sílice-alúmina gelificadas conjuntamente, mediante cualquier técnica adecuada de impregnación conjunta. Así pues, el material de soporte puede ser empapado, sumergido, suspendido o introducido de otro modo en una solución acuosa de impregnación que contiene una sal de níquel soluble y una sal de wolframio soluble. Un método adecuado comprende sumergir el material de soporte en la solución de impregnación y evaporar la misma a sequedad, en un secador de vapor, giratorio, siendo tal la concentración de la solución de impregnación que asegure un compuesto catalítico final que comprenda de 2 a 10 por ciento en peso, aproximadamente, de níquel y de 8 a 20 por ciento en peso, aproximadamente, de wolframio.

15 El compuesto catalítico se seca, habitualmente, a una temperatura comprendida entre 93°C y 260°C, aproximadamente, durante un periodo de 1 a 10 horas aproximadamente, antes de la calcinación. Según la presente invención, la calcinación se efectúa en una atmósfera oxidante a una temperatura comprendida entre 371°C y 649°C, aproximadamente.

20 La atmósfera oxidante es, adecuadamente, aire, aun cuando pueden ser empleados otros gases que contengan

oxígeno molecular.

Después del procedimiento de oxidación a temperatura elevada, habitualmente se reduce el catalizador durante un periodo comprendido entre 4 y 10 horas, aproximadamente, a una temperatura entre 371°C y 538°C aproximadamente, en presencia de hidrógeno. El catalizador puede ser usado en forma sulfurada. Así pues, después de la reducción, el catalizador puede ser sometido a sulfuración haciendo pasar sulfuro de hidrógeno, u otro compuesto adecuado que contenga azufre, en contacto con él, de preferencia a una temperatura elevada comprendida entre 260°C y 593°C aproximadamente. El catalizador reducido se sulfura preferiblemente poniendo en contacto el catalizador con una corriente de hidrógeno que contenga de 1 a 20 por ciento en volumen, aproximadamente, o más de sulfuro de hidrógeno, a temperatura elevada, comprendida entre 260°C y 593°C aproximadamente. Cuando el hidrocarburo de petróleo que ha de ser sometido al craqueo hidrogenante, contiene compuestos de azufre, la sulfuración puede ser efectuada de modo adecuado in situ en las etapas iniciales del proceso de craqueo hidrogenante.

El compuesto catalítico, preparado conforme al método de esta invención, se emplea preferiblemente en una zona de reacción en forma de lecho fijo. La carga de hidrocarburo después de ser combinada con hidrógeno en una cantidad comprendida entre 356 y 3560 volúmenes de H₂ a 15°C y 1 at-

mósfera, por volumen de aceite a 15°C (v/v), y de preferencia de 890 v/v, se introduce en la zona de reacción. La carga puede estar en forma de líquido, vapor, o mezcla de fases líquido-vapor, según sean la temperatura, presión, proporción de hidrógeno y el intervalo de ebullición de la carga que está siendo tratada. La velocidad espacial horaria
5 de líquido a través de la zona de reacción, debe ser superior a 0,2 aproximadamente, y en general, comprendida entre 1,0 y 15,0, aproximadamente. La fuente de hidrógeno que se
mezcla con una carga de hidrocarburo puede comprender una
10 corriente de gas rica en hidrógeno, que se retira desde una zona de separación a baja temperatura y alta presión, y se recircula para suministrar parte, al menos, de tal hidrógeno. El exceso de hidrógeno que resulta de las diversas reac
15 ciones de deshidrogenación efectuadas en una unidad de reformado catalítico, puede ser empleado también en mezcla con la carga de hidrocarburo. La zona de reacción funcionará bajo una presión impuesta comprendida entre 6,4 y 205 atmósferas absolutas por centímetro cuadrado. La temperatura de entra
20 da en el lecho de catalizador se mantiene entre 177 y 427°C aproximadamente. Dado que las reacciones de craqueo hidrogenante son exotérmicas, la temperatura de salida, o la temperatura en el fondo del lecho de catalizador, será suficientemente más alta que la de la entrada en el mismo. El grado de
25 exotermicidad exhibido por el aumento de temperatura a tra-

vés del lecho catalítico depende, por lo menos parcialmen
te, del carácter de la carga que le atraviesa, la veloci-
dad a que la carga de hidrocarburo, normalmente líquida,
se pone en contacto con el lecho catalítico, el grado de
5 conversión que se pretende obtener, con respecto a los pro
ductos hidrocarbonados de punto de ebullición más bajo, etc.
En cualquier caso, la temperatura de entrada en el lecho ca
talítico tendrá que ser tal que la exotermicidad de las reac
ciones que tienen lugar no haga que la temperatura a la sali
10 da del lecho, exceda de 482°C aproximadamente, y, de prefe
rencia, de 454°C. La operación puede ser llevada a cabo tam
bién en forma de tipo de lecho móvil, o tipo de operación
suspensoides, en la que el catalizador, hidrocarburo e hidró
geno, se mezclan y se hacen pasar en forma de suspensión a
15 través de la zona de reacción.

Aun cuando el método de preparación del cataliza-
dor y la selección cuidadosa de condiciones de operación den
tro de los intervalos anteriormente indicados en esta Memo
ria, amplian la vida efectiva del compuesto catalítico, su
20 regeneración puede desearse, eventualmente, debido al dete
rioro natural de los componentes metálicos catalíticamente
activos. El compuesto catalítico se regenera con facilidad
tratándole en una atmósfera oxidante a una temperatura com
prendida entre 399 y 454°C, aproximadamente, y quemando el
25 coque y otros productos hidrocarbonados procedentes del mis

mo. Después el compuesto catalítico puede ser sometido a la acción reductora del hidrógeno, in situ, a una temperatura comprendida entre 538 y 649°C, aproximadamente. Si se desea, el catalizador puede sulfurarse entonces del mismo modo que un catalizador de nueva aportación, según se ha descrito anteriormente en la Memoria.

El dibujo incluido en la Solicitud de Patente presente tiene como fin demostrar visualmente las mejoras y ventajas proporcionadas por la preparación de un catalizador de cracking hidrogenante de sílice-alúmina-níquel-wolframio, según la presente invención.

En dicha gráfica en el eje de ordenadas se representa en °F la temperatura del catalizador requerida para un producto de fluidez crítica de -5°F (-21°C); en el eje de abscisas se representa la composición de la base del catalizador en % en peso de alúmina.

El ejemplo siguiente se presenta como ilustración del catalizador de esta invención y de un método de preparación del mismo, y no está destinado a una limitación indebida de la extensión de la invención, amplia en general, como se indica en las reivindicaciones que figuran como apéndice.

EJEMPLO

Este ejemplo describe la preparación y ensayo de tres catalizadores de sílice-alúmina-níquel-wolframio, cada

uno de los cuales contiene 8% de níquel y 18% de wolframio, y que contienen 40,50 y 63% en peso de alúmina, respectivamente. El material de soporte de sílice-alúmina gelificadas conjuntamente, para cada catalizador, se preparó mediante el método de la gota de aceite antes descrito en la Memoria, y se seleccionó la proporción de las fuentes de sílice y alúmina para dar lugar a un material de soporte acabado que tenía el contenido de alúmina deseado. El material de soporte acabado tenía la forma de esferas de 1,6 mm.

Una carga de material de soporte gelificado conjuntamente que contenía 40 por ciento en peso de alúmina, se impregnó con una solución acuosa de nitrato de níquel y metawolframato de amonio. Las esferas impregnadas fueron secadas y oxidadas después a una temperatura de 593°C. La concentración de las sales metálicas en la solución de impregnación acuosa, se seleccionó para obtener un catalizador acabado que contenía 8 por ciento en peso de níquel y 18 por ciento en peso de wolframio. Esta carga de catalizador de craqueo hidrogenante acabado, recibirá más adelante el nombre de catalizador 1, en esta Memoria.

Una carga de material de soporte gelificado conjuntamente y que contenía 50 por ciento en peso de alúmina, fué usada después para preparar el catalizador 2 del mismo modo que el catalizador 1. El catalizador 2 contenía también 8 por ciento en peso de níquel y 18 por ciento en peso de

wolframio.

Una carga de material de soporte gelificado conjuntamente que contenía 63 por ciento en peso de alúmina, se impregnó obteniéndose un catalizador 3 acabado, que con
5 tenía 8 por ciento en peso de níquel y 18 por ciento en peso de wolframio, exactamente del mismo modo que las dos preparaciones anteriores.

Cada uno de los catalizadores preparados de este modo, fué usado después en el craqueo hidrogenante de un gasoil
10 de vacío, ligero, cuyas propiedades están resumidas en la Tabla I.

TABLA I: Propiedades del Gasoil de vacío, ligero

	Peso específico API a 16°C	36,7
	Densidad a 15°C	0,8413
15	Destilación, °C	
	Punto de Ebullición inicial	288
	10	335
	30	365
	50	380
20	70	394
	90	419
	E.P.	457
	Azúfre total, % en peso	0,07
	Nitrógeno total, % en peso	0,044
25	Aromáticos, % en volumen	12,7

Parafinas y naftenos, % en volumen 87,3
 Punto de fluidez crítica, °C 27
 (Temperatura a la cual el aceite fluirá)

5 En cada caso el gasoil de vacío, ligero, fué tratado con una presión en el reactor de 137 atm. por cm² man., una velocidad espacial de líquido por hora de 1,0, una velocidad de circulación de hidrógeno de 1700 v/v y una temperatura del lecho de catalizador necesaria para obtener un producto de 157°C+ con un punto de fluidez crítica de -21°C. Los catalizadores 1, 2 y 3 necesitaron temperaturas del catalizador de 406, 401 y 415°C respectivamente, para obtener las características deseadas del producto. Estos datos se presentan en forma tabular en la Tabla II, y en forma gráfica en el dibujo que se acompaña.

15 TABLA II: Evaluación de la actividad del craqueo hidrogenante

<u>Identidad del Catalizador</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Concentración de alúmina	40	50	63
Temperatura del reactor requerida para un punto de fluidez crítica de -21°C, °C	406	401	415

20 De los datos presentados en la Tabla I anterior y con referencia al dibujo que se acompaña, se apreciará que las concentraciones crecientes de alúmina en el material de soporte, de los tres catalizadores, comprendidas entre 40% y 63% en peso, no dieron lugar a productos hidrocarbonados normalmente líquidos, con características mejoradas de punto de fluidez crítica, a la temperatura del lecho de catali

25

zador más baja. Esto se pone de manifiesto con claridad,
comparando los resultados obtenidos mediante el uso de los
catalizadores 1, 2 y 3, que dieron como resultado tempera-
turas del lecho de catalizador de 406, 401 y 415°C respec-
tivamente, para las características del producto deseadas.
5 Los puntos de datos 1, 2 y 3 en el dibujo, representan los
resultados obtenidos respectivamente con los catalizadores
1, 2 y 3. Estos datos fueron empleados para preparar la cur-
va 4 del dibujo, curva que ilustra claramente el carácter
crítico asociado con una concentración de alúmina compendi-
10 da entre el 43% y el 57% en peso, aproximadamente, al obje-
to de dar lugar a un producto líquido con las característi-
cas deseadas, a la temperatura más baja del lecho de catali-
zador. Las ventajas económicas adicionales conseguidas con
este resultado particular, serán fácilmente reconocidas por
15 los expertos en la técnica de los procesos de refinado de
petróleo.

La Memoria Descriptiva y el ejemplo anteriores,
ilustran claramente las mejoras conseguidas mediante la pre-
20 sente invención, y los beneficios proporcionados a un proce-
so para la obtención de productos hidrocarbonados de inter-
valo de ebullición inferior, con características de punto
de fluidez crítica, mejoradas.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
25 sentada en Estados Unidos de América, el 3 de Mayo de 1974,

bajo el nº 466.759, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 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:

15 1ª.- Un procedimiento para hidrocraquear hidrocarburos que comprende poner en contacto un aceite hidrocarbonado en condiciones de hidrocraqueo a una temperatura y presión elevadas con un catalizador de hidrocraqueo preparado por un método que comprende las etapas siguientes: (a) gelificar conjuntamente un material soporte de sílice-alúmina consistente en aproximadamente 43% a aproximadamente 57% en peso de alúmina y desde aproximadamente 57 a 43% de sílice; (b) impregnar dicho material soporte de sílice-alúmina con una solución acuosa de una sal de níquel y una sal de wolframio, siendo las concentraciones de las sales en la solución acuosa suficientes para depositar sobre el material soporte una cantidad de sales equi

20

25

5.9.75

valente a 2-10% en peso de níquel y 8 - 20% en peso de wolframio respecto al peso total del catalizador terminado; y , (c) calcinar el material soporte impregnado.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho material soporte comprende 50% de alúmina y 50% de sílice.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha sal de níquel es nitrato de níquel.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha sal de wolframio es metawolframato de amonio.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho catalizador calcinado comprende 4% en peso de níquel y 14% en peso de wolframio.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho material soporte de sílice-alúmina está en forma de partículas esféricas de un diámetro de 459 nm.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la etapa (b) se realiza a una temperatura inferior a aproximadamente 50°C.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha solución acuosa tiene un pH de 1,5 a 2,5.

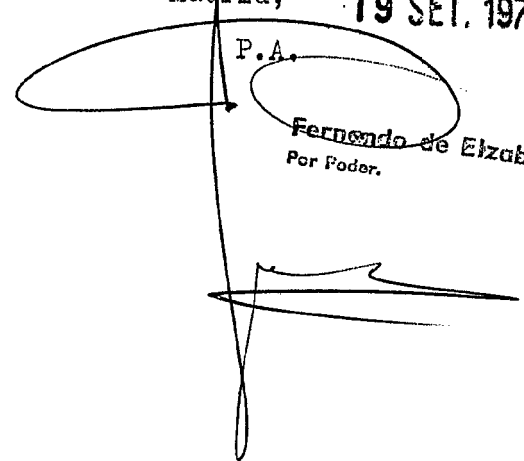
5 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado además porque dicho material soporte se
prepara mezclando un sol de aluminio con una solución de
vidrio soluble acidificada, mezclando además hexameten
5 tetraamina, descargando la mezcla mientras se encuentra
todavía por debajo de la temperatura de gelificación en
un baño de aceite caliente mantenido a la temperatura de
gelificación para formar partículas esféricas de gel y en
vejeciendo a presión, lavando con agua, secando y calcinan
10 do las partículas esféricas resultantes.

10ª.- Un procedimiento para hidrocraquear hidro
carburos.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa
ra los fines que se han especificado.

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

20 Madrid, 19 SET. 1975
P.A.
Fernando de Elzaburu
Por Poder.



5.9.75
AMC.

9602 39

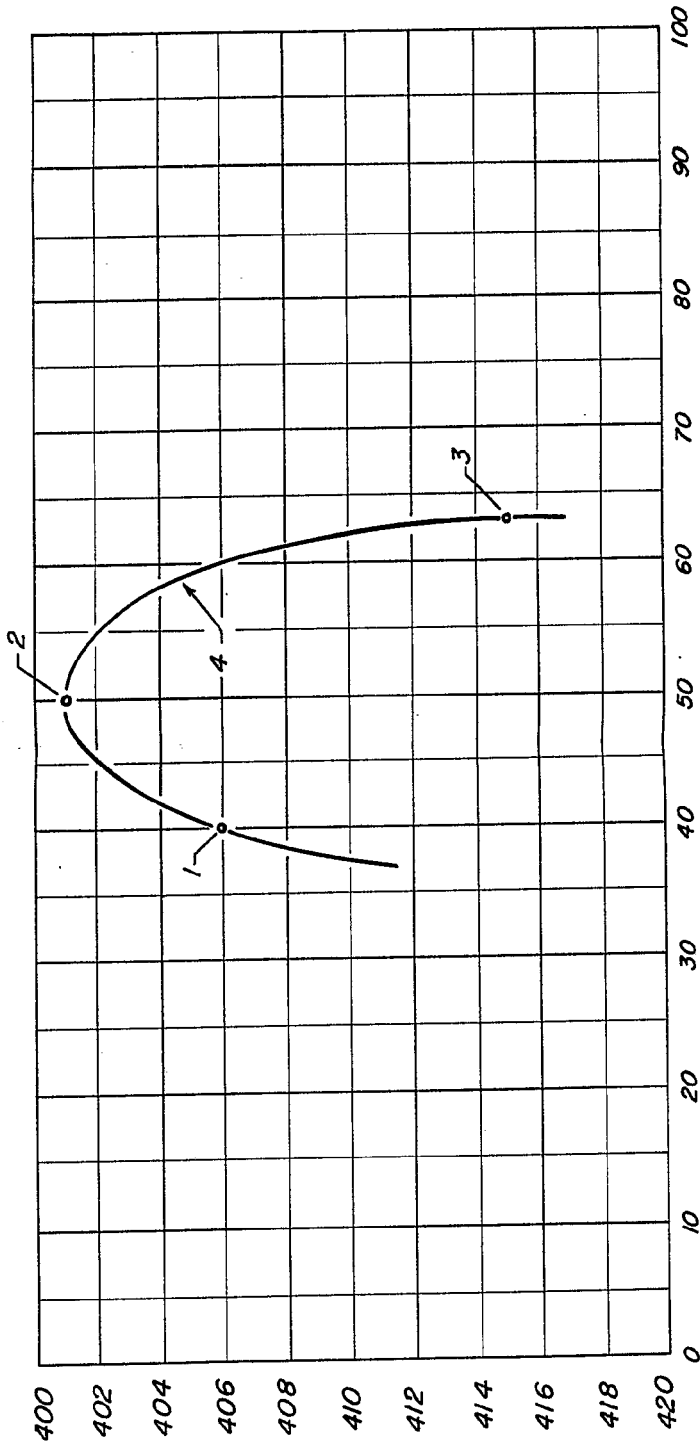
I/I

5

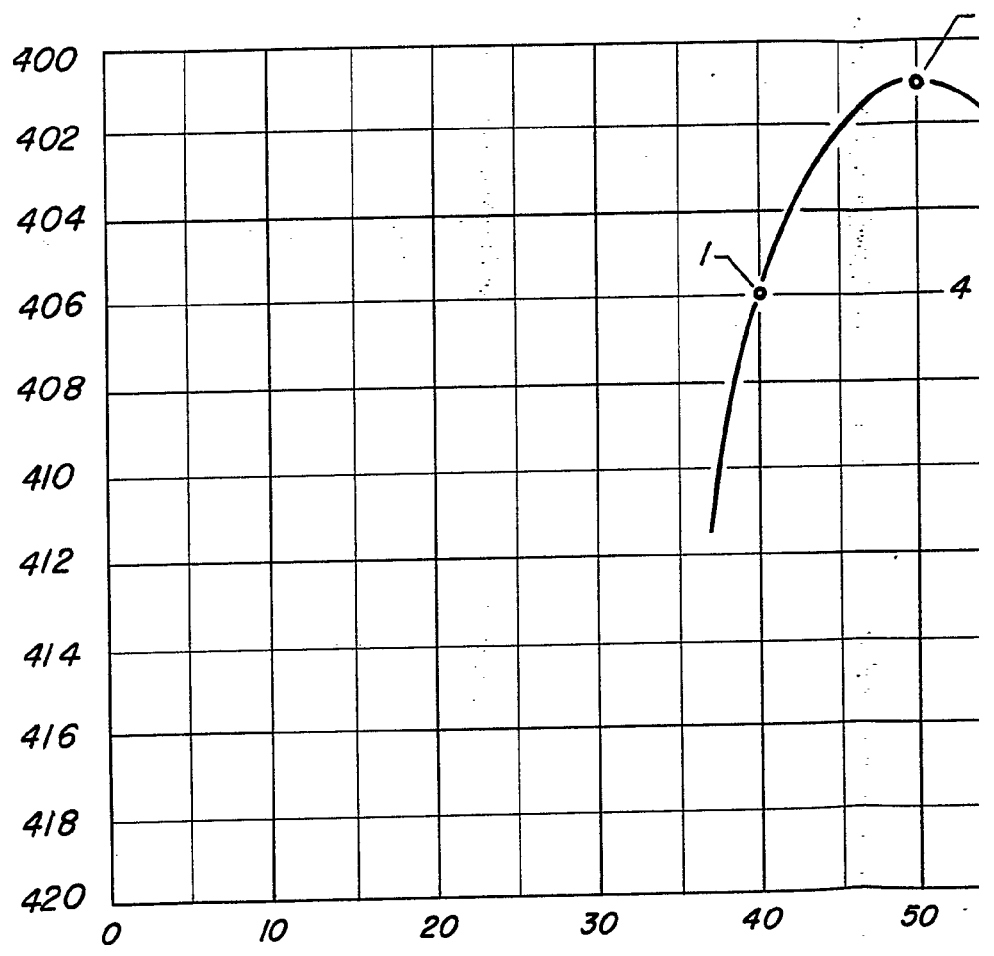
AL OIL PRODUCTS COMPANY

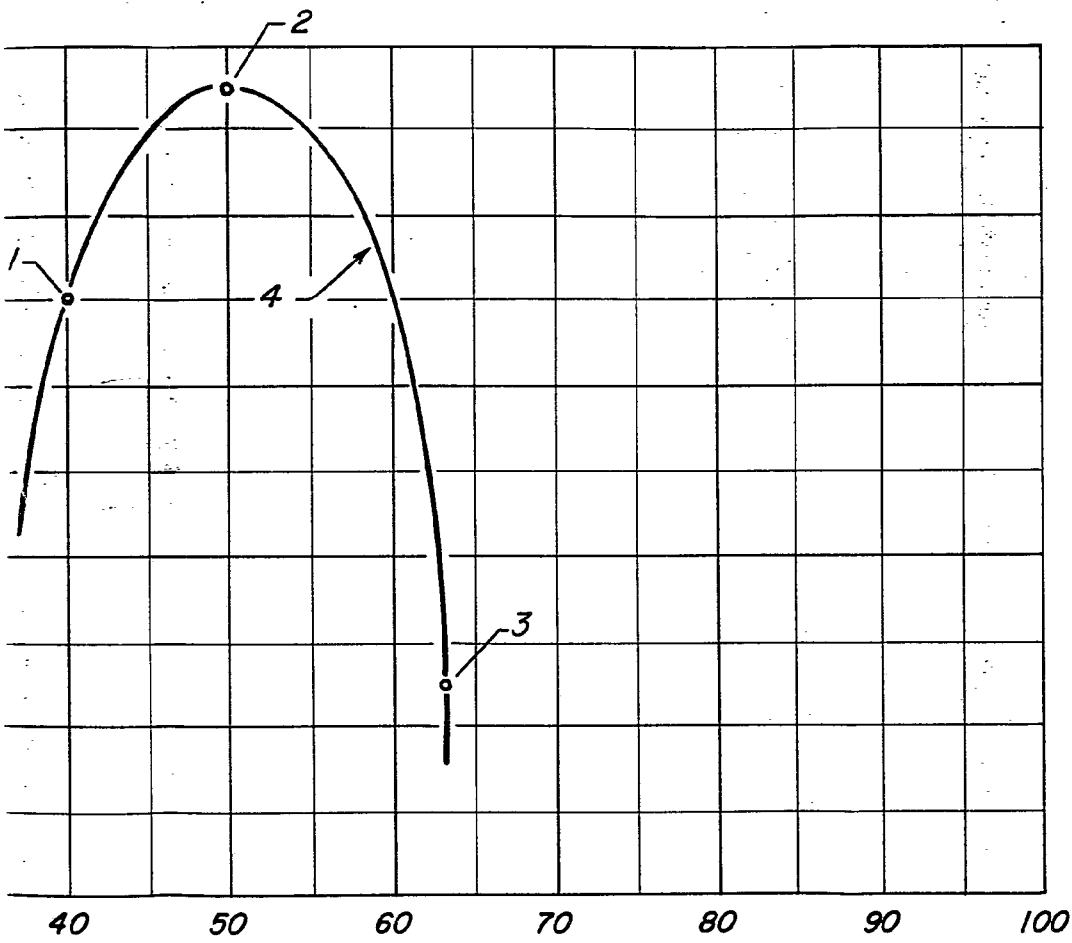



11 JUN



Fernando de Eizaburu
 P. - Padre.






Fernando de Elzaburo
P. Poder.