

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	454794	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION	4-1-77		

~~A1 454.853 780101~~ ~~301J 23/28~~

~~MODELO DE PATENTE~~

P.- 64.730

Case 1717

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			B01J

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN METODO DE PREPARAR UN CATALIZADOR EXTRUIDO"

71	SOLICITANTE (S)
	UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Stanley Arthur Gembicki y Stefan H. Aeschbach

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

case 1717

1

5

10

15

20

25

30

Es sabido ya que los óxidos de azufre, más cantidades menores de otros compuestos sulfurosos, se encuentran entre los principales contaminantes de la atmósfera. Se ha estimado que, sólo en los EE.UU. se han descargado a la atmósfera, por año, más de 23 millones de toneladas de dióxido de azufre. El efecto cada vez más perjudicial de los contaminantes sulfurosos para las enfermedades cardio-respiratorias, la irritación de los ojos, y similares, ha favorecido acciones legislativas bastante severas para controlar la cantidad de dióxido de azufre descargada a la atmósfera, particularmente en las zonas densamente pobladas en las que

1 el problema es más agudo. Se ha admitido que la combustión
de productos del petróleo supone una parte importante de di-
chos óxidos de azufre, y se ha dictado o propuesto legisla-
ción dirigida particularmente a la limitación de los compues-
5 tos sulfurosos en los fueloils residuales que vayan a que-
marse en zonas densamente pobladas. El suministro de fuel-
oils residuales de un contenido de azufre adecuadamente ba-
jo es completamente inadecuado para los requerimientos ac-
-10 tuales, y cada vez se hace más importante desarrollar mejo-
res técnicas de desulfuración para tratar los fueloils de
contenido de azufre relativamente alto, más accesibles y
abundantes.

La tecnología de la desulfuración se relaciona ac-
tualmente con métodos de tratamiento hidrogenante, o hidro-
15 desulfuración, y al desarrollo de catalizadores de hidrode-
sulfuración que sean más selectivos y/o actúan en condicio-
nes de reacción menos severas para evitar el hidrocraqueo
de los fueloils residuales que se están tratando. Estas con-
diciones de reacción incluyen típicamente una temperatura
20 de desde alrededor de 95°C a alrededor de 425°C, aunque ge-
neralmente se prefieren temperaturas en el intervalo supe-
rior, por ejemplo desde alrededor de 315°C a alrededor de
425°C. Las condiciones de la reacción de hidrodeshulfuración
incluyen además una presión de hidrógeno impuesta de desde
25 alrededor de 7 a alrededor de 140 kg/cm², introduciéndose

1 normalmente el hidrógeno en el procedimiento en mezcla con
hidrógeno recirculado, para dar de alrededor de 178 a alre-
dedor de 8.900 litros en condiciones normales por litro de
material de alimentación de hidrocarburo. Adecuadamente, el
5 material de alimentación que contiene azufre se trata sobre
el catalizador en combinación con la carga de hidrógeno a
una velocidad espacial horaria de líquido de desde alrede-
dor de 0,5 a alrededor de 20.

10 Un objeto de esta invención es presentar una compo-
sición extruída que tiene particular utilidad en combina-
ción con un componente de metal del Grupo VIB y Grupo VIII,
para dar un catalizador de mayor actividad con respecto a
la hidrodesulfuración de fueloils residuales, en las condi-
ciones descritas de la reacción de hidrodesulfuración.

15 En uno de sus aspectos generales, la presente inven-
ción comprende una composición extruída preparada por el mé-
todo que comprende mezclar un óxido inorgánico refractario
finamente dividido, un agente peptizante, y agua suficien-
te para producir una mezcla caracterizada por una pérdida
20 de peso, por ignición a 900°C, de desde aproximadamente 50
a alrededor de 70%; mantener dicha mezcla en condiciones de
mezcla con cizalladura, caracterizándose la intensidad de
dicha mezcla con cizalladura por una aportación de energía
equivalente a desde alrededor de 33 a alrededor de 264 va-
25 tios-hora por kilogramo de óxido inorgánico refractario se

1 co contenido en dicha mezcla, durante un período de desde
alrededor de 0,5 a alrededor de 5 minutos; extruir la masa
resultante, y secar y calcinar el producto de extrusión.

Una realización más específica de la presente inven
5 ción es una composición extruída preparada por el método
que comprende mezclar un monohidrato de alfa-alúmina fina-
mente dividido, un agente peptizante y agua suficiente pa-
ra producir la mezcla caracterizada por una pérdida de pe
so, por ignición a 900°C, de desde alrededor de 50 a alre-
10 dedor de 70%; mantener dicha mezcla en condiciones de mez-
cla con cizalladura, caracterizándose la intensidad de di-
cha mezcla con cizalladura por una aportación de energía
equivalente a alrededor de 33 a alrededor de 132 vatios-ho-
ra por kilogramo de alúmina seca contenida en dicha mezcla,
15 durante un periodo de desde alrededor de 1 a alrededor de
3 minutos; extruir la masa resultante, y calcinar el produc-
to de extrusión a una temperatura de desde alrededor de 315
a alrededor de 650°C.

Una realización aún más específica de la presente
20 invención se refiere a una composición extruída preparada
por el método que comprende mezclar un agente peptizante con
un monohidrato de alfa-alúmina finamente dividido y agua su-
ficiente para producir una mezcla caracterizada por una pér-
dida de peso por ignición a 900°C de desde alrededor de 55
25 a alrededor de 65%, siendo dicha alúmina una mezcla de un

1 monohidrato de alfa-alúmina que tiene una densidad aparente
media de desde alrededor de 0,7 a alrededor de 0,9 gramos
por centímetro cúbico, con un monohidrato de alfa-alúmina
que tiene una densidad aparente media de alrededor de 0,2 a
5 alrededor de 0,3 gramos por centímetro cúbico, teniendo la
mezcla una densidad aparente media de desde alrededor de
0,4 a alrededor de 0,5 gramos por centímetro cúbico; mante-
ner dicha mezcla en condiciones de mezcla con cizalladura,
caracterizándose la intensidad de dicha mezcla con cizalla
10 dura por una aportación de energía equivalente a desde alre-
dedor de 33 a alrededor 132 vatios-hora por kilogramo de
alúmina seca contenida en dicha mezcla, durante un período
de desde alrededor de 1 a alrededor de 3 minutos; extruir
la masa resultante, y calcinar el producto de extrusión a
15 una temperatura de desde alrededor de 315° a alrededor de
650°C.

En la siguiente descripción detallada se pondrán de
manifiesto otros objetos y realizaciones de esta invención.

Según la presente invención, un agente peptizante
20 se mezcla inicialmente con un óxido inorgánico refractario
finamente dividido y agua suficiente para producir una mez-
cla caracterizada por una pérdida de peso, por ignición a
900°C, de desde alrededor de 50 a alrededor de 70%. La ex-
presión "finamente dividido" describe partículas que tienen
25 un diámetro medio de menos de alrededor de 150 micras, por

1 ejemplo partículas que pueden recogerse a través de un mi-
crotamiz de 105 micras. El óxido inorgánico refractario pue
de ser, por ejemplo, alúmina, sílice, óxido de zirconio,
5 óxido de torio, óxido de boro, óxido de cromo, óxido de mag-
nesio, óxido de titanio, y similares, o sus composiciones,
por ejemplo alúmina-sílice, alúmina-óxido de zirconio, alú-
mina-óxido de cromo, etc. La alúmina es un óxido inorgánico
refractario preferido, particularmente el monohidrato de al-
fa-alúmina de estructura de boehmita. El monohidrato de al-
10 fa-alúmina finamente dividido está disponible en el comer-
cio en varias densidades. Sin embargo, un monohidrato de
alfa-alúmina de una densidad no es necesariamente equivalen-
te a otro monohidrato de alfa-alúmina de otra densidad con
respecto al procedimiento de tratamiento hidrogenante que
15 aquí se considera. Un monohidrato de alfa-alúmina especial-
mente adecuado para uso en el presente invento es uno que
tiene una densidad aparente media de desde alrededor de 0,4
a alrededor de 0,5 gramos por centímetro cúbico. Una prácti-
ca preferida es emplear una mezcla de monohidratos de alfa-
20 alúmina, específicamente una mezcla de un monohidrato de al-
fa-alúmina que tiene una densidad aparente media de desde
alrededor de 0,7 a alrededor de 0,9 gramos por centímetro
cúbico con un monohidrato de alfa-alúmina que tiene una den-
sidad aparente media de desde alrededor de 0,2 a alrededor
25 de 0,3 gramos por centímetro cúbico, aprovechando las pró-

1 propiedades catalíticas de la alúmina de superior densidad y
las propiedades aglutinantes de la alúmina de menor densi-
dad para obtener un producto extruído de durabilidad adecua-
da, así como de mejor actividad. En cualquier caso, los mo-
5 nohidratos de alfa-alúmina se combinan preferiblemente en
una relación que de una mezcla con la densidad aparente me-
dia citada de desde alrededor de 0,4 a alrededor de 0,5 gra-
mos por centímetro cúbico.

10 El óxido inorgánico refractario finamente dividido
se mezcla con un agente peptizante y agua suficiente para
dar una mezcla caracterizada por una pérdida de peso por
ignición a 900°C de desde alrededor de 50 a alrededor de
70%, y preferiblemente de alrededor de 55 a alrededor de
15 65%. Adecuadamente, el agente peptizante es un ácido débil,
tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y
similares, aunque son preferibles los ácidos fuertes, por
ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y especialmente
ácido nítrico. Típicamente, el agente peptizante se mezcla
20 con el óxido inorgánico refractario finamente dividido en
forma de una solución acuosa del mismo, para dar al menos
una parte del contenido de agua requerido en la mezcla.

Las condiciones de mezcla con cizalladura que aquí
se consideran son sustancialmente las que se emplean en la
técnica para conseguir una dispersión uniforme de los com-
25 ponentes de una pasta o una masa. Generalmente se emplean

1 medios de mezcla con cizalladura que comprenden un gran nú
mero de hojas o paletas que giran en planos adyacentes al-
rededor de un eje común, derivándose un efecto de cizalla-
5 que giran, las hojas y paredes laterales, y/o las hojas y
una o más barras de cizalladura estacionarias. Las mezcla-
doras con cizalladura están diseñadas típicamente para man-
tener a la mezcla total en estrecha proximidad con las ho-
jas o paletas giratorias, para aprovechar plenamente el efec-
10 to de cizalla. La absorción de energía por unidad de masa
es una medida conveniente de la intensidad o severidad de
la operación de mezcla con respecto a una mezcla particular.
Por ejemplo, una absorción de energía equivalente a alrede-
dor de 22 vatios-hora por kilogramo de óxido inorgánico re-
15 fractario seco presente en la mezcla de esta invención, du-
rante un período de desde alrededor de 0,5 a alrededor de
5 minutos (correspondiente a una absorción de energía de
desde alrededor de 264 a alrededor de 2640 vatios por kilo-
20 gramos) ha demostrado efectuar una operación de mezcla con
cizalladura de intensidad o severidad adecuada para que dé
como resultado una dispersión uniforme de los componentes
de dicha mezcla.

Se admite generalmente que la catálisis implica un
mecanismo que se caracteriza particularmente por ser impre-
25 decible. Unas variaciones mínimas en un método de fabrica-

1 ción causan frecuentemente una mejora inesperada en el ca-
talizador producido. La mejora puede derivarse de una varia-
ción pequeña e indeterminada de las características físicas
y/o la composición de un producto de catalizador, lo que
5 produce una nueva composición difícil de definir, y que se
manifiesta sólo por una actividad, selectividad y/o estabi-
lidad sustancialmente mejores con respecto a una o más reac-
ciones químicas. En el caso actual, la operación de mezcla
con cizalladura hasta ahora descrita con respecto a la mez-
10 cla de esta invención se efectúa para conseguir una disper-
sión sustancialmente uniforme de los componentes de dicha
mezcla, y la dispersión mejora poco, si mejora, a medida
que se aumentá la severidad de la operación de mezcla con
cizalladura. Por lo tanto, parecería innecesario aumentar
15 la severidad de la operación. Sin embargo, se ha observado
que cuando la severidad de la operación de mezcla con ciza-
lladura se aumenta como aquí se estudia, hay una mejora sus-
tancial de la actividad catalítica del producto final, par-
ticularmente cuando se emplea como catalizador de trata-
20 miento hidrogenante en conjunción con un componente de me-
tal del Grupo VIB y el Grupo VIII. Así, según esta inven-
ción, la mezcla descrita se mantiene en condiciones de mez-
cla con cizalladura, caracterizándose la intensidad de di-
cha mezcla con cizalladura por una absorción de energía
25 equivalente a desde alrededor de 33 a alrededor de 264 va-

1 tios-hora por kilogramo de óxido inorgánico refractario se-
co contenido en dicha mezcla, durante un período de desde
alrededor de 0,5 a alrededor de 5 minutos, y, en una reali-
zación preferida, la mezcla se mantiene en condiciones de
5 mezcla con cizalladura cuya intensidad se caracteriza por
una absorción de energía equivalente a desde alrededor 33
a alrededor de 132 vatios-hora por kilogramo de óxido inor-
gánico refractario seco contenido en dicha mezcla, durante
un período de desde alrededor de 1 a alrededor de 3 minutos.

10 La operación de extrusión se efectúa adecuadamente
con un aparato de extrusión comercial. Por ejemplo, la masa
se trata continuamente a través de un cilindro por medio de
un husillo giratorio, y se hace pasar a presión a través de
una placa perforada situada en un extremo del cilindro. El
15 material extruído puede contarse en partículas de la longi-
tud deseada antes de secarlo y calcinarlo, por medio de una
cuchilla giratoria, a medida que el material extruído sale
de la placa perforada. Alternativamente, el material extruí-
do puede deshacerse en partículas de longitud aleatoria du-
20 rante el proceso de secado y calcinación. En cualquier ca-
so, el material extruído se seca y se calcina, efectuándose
usualmente el secado a una temperatura de hasta alrededor
de 120°C durante un período de 1 a 24 horas, y efectuándose
preferiblemente la calcinación en una atmósfera oxidante,
25 tal como aire, a una temperatura de desde alrededor de 315

1 a alrededor de 650°C, durante un período de desde alrededor de 2 a alrededor de 4 horas.

Como se ha mencionado hasta ahora, el producto extruido de esta invención es particularmente útil en combinación con un componente de metal del Grupo VIB y el Grupo VIII, como catalizador de tratamiento hidrogenante. El componente de metal del Grupo VIB y el Grupo VIII puede combinarse con el material extruido por cualquier medio adecuado, incluyendo la coextrusión y/o la impregnación. Por ejemplo, un compuesto de un metal del Grupo VIB y un compuesto de un metal del Grupo VIII pueden mezclarse en seco con el óxido inorgánico refractario finamente dividido, y la mezcla tratarse después según el método de esta invención. El anhídrico molibídico o el ácido molibídico son compuestos particularmente adecuados de metal del Grupo VIB, y el carbonato de cobalto es un compuesto particularmente adecuado de un metal del Grupo VIII, para mezclarlo en seco con un óxido inorgánico refractario finamente dividido. Otros compuestos adecuados de un metal del Grupo VIB, es decir compuestos de molibdeno, wolframio y cromo, incluyen el ácido molibídico, el molibdato amónico, cromato de amonio, acetato de cromo, cloruro cromoso, nitrato de cromo, ácido wolfrámico, etc. Otros compuestos de un metal del Grupo VIII que pueden emplearse, es decir compuestos de hierro, níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio,

1 incluyen el nitrato de níquel, sulfato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel, nitrato cobaltoso, sulfato cobaltoso, nitrato férrico, sulfato férrico, cloruro de platino, cloruro de paladio y similares.

5 Ventajosamente, el producto extruído de esta invención, con o sin un componente de un metal del Grupo VIB y el Grupo VIII coextruído combinado con él, se impregna con un componente de un metal del Grupo VIB y el Grupo VIII, por técnicas convencionales de impregnación, para dar una
10 composición final que comprende de alrededor de 4 a alrededor de 30% en peso del metal del Grupo VIB, y de alrededor de 1 a alrededor de 10% en peso de metal del Grupo VIII. La impregnación puede efectuarse por técnicas convencionales por las que las partículas del material extruído se em
15 papan, se sumergen, se ponen en suspensión, o se sumergen de cualquier otro modo en una solución impregnadora, en condiciones tales que se adsorbe un compuesto soluble que comprende el componente catalítico deseado. Se ha encontrado que ciertas técnicas de impregnación son particularmente
20 favorables para promover las propiedades físicas deseadas en el catalizador acabado. Así, la impregnación de los componentes de un metal del Grupo VIB y el Grupo VIII se hace preferiblemente a partir de una solución acuosa amoniacal de compuestos solubles de los mismos, por ejemplo una
25 solución amoniacal de ácido molíbdico y nitrato de cobalto.

- 1 Además, la impregnación se efectúa preferiblemente empleando un volumen mínimo de solución impregnadora compatible con una distribución uniforme de los componentes catalíticos sobre las partículas de material extruído calcinado.
- 5 Un método preferido implica el uso de un secador giratorio con camisa de vapor. Las partículas del material extruído se sumergen en la solución impregnadora contenida en el secador, y se voltean en su interior por el movimiento de rotación del secador, estando inicialmente el volumen de partículas de material extruído así tratadas en el intervalo
- 10 de desde alrededor de 0,7 a alrededor de 1,0 con respecto al volumen de la solución impregnadora. La evaporación de la solución en contacto con las partículas de material extruído se acelera aplicando vapor a la camisa del secador.
- 15 La evaporación se facilita además por medio de una purga continua del secador, empleando un flujo de gas seco, adecuadamente aire o nitrógeno. Las partículas impregnadas, así secadas, se calcinan después en una atmósfera que contiene oxígeno a la temperatura antedicha de desde alrededor
- 20 de 315° a alrededor de 650°C, durante un período de desde alrededor de 2 a alrededor de 4 horas.

Cuando los componentes de metal del Grupo VIB y del Grupo VIII se combinan con el material extruído de óxido inorgánico refractario por coextrusión así como por impregnación, se prefiere añadir desde alrededor de 10 a alrede-

25

1 dor de 40% en peso de dichos componentes, y más preferible-
mente desde alrededor de 20 a alrededor de 30% en peso, por
medio de la técnica de coextrusión, añadiéndose el resto de
dichos componentes por impregnación.

5 Los ejemplos siguientes se presentan como ilustra-
ción de las mejoras derivadas de la práctica de una reali-
zación preferida de esta invención, y no han de considerarse
se como indebidamente limitativos del alcance generalmente
amplio de la invención, que se concreta en las reivindica-
10 ciones anexas.

EJEMPLO I

Un monohidrato de alfa-alúmina (Catapal SB) que te-
nía una densidad aparente media de alrededor de 0,79 gra-
mos por centímetro cúbico, se mezcló con un monohidrato de
15 alfa-alúmina en polvo (Kaiser Medium) que tenía una densi-
dad aparente media de desde alrededor de 0,23 gramos por
centímetro cúbico, para producir una mezcla con una densi-
dad aparente media de alrededor de 0,45 gramos por centíme-
tro cúbico, de la que el 95% era tamizable a través de un
20 microtamiz de 105 micras. La mezcla de alúminas se mezcló
en seco después con ácido molibdico y carbonato de cobalto,
y se le añadió una solución acuosa de ácido nítrico al 5%
para formar una masa extruible. En este ejemplo, la mezcla
resultante se sometió a una mezcla con cizalladura intensa
25 durante un intervalo de 1 minuto, siendo la absorción de

1 energía durante dicho intervalo equivalente a alrededor de
68 vatios-hora por kilogramo de alúmina contenida en dicha
mezcla. El carbonato de cobalto y el ácido molibídico se
coextruyeron después con la alúmina, en forma de una masa
5 caracterizada por una pérdida de peso, por ignición a 900°C,
de 55-60%. El material extruído resultante se secó y se cal-
cinó en aire durante 1 hora a alrededor de 345°C, y duran-
te 2 horas más a alrededor de 595°C. El material extruído
calcinado, deshecho en fragmentos de alrededor de 3,2 mm
10 de longitud, se impregnó con una solución amoniacal común
de nitrato de cobalto y ácido molibídico, preparada mezclan-
do una solución acuosa de ácido molibídico e hidróxido de
amonio con una solución acuosa de nitrato de cobalto hexa-
hidratado e hidróxido de amonio. Las partículas del material
15 extruído se sumergieron en la solución, que se evaporó des-
pués hasta sequedad. Después, el material extruído impreg-
nado se calcinó, primero a unos 330°C durante 1 hora en
aire que contenía 22% de vapor de agua, y después a alrede-
dor de 510°C durante 2 horas en aire. El producto calcina-
do contenía 3,2% en peso de cobalto y 12,9% en peso de molib-
20 deno, procediendo el 75% de dichos metales de la operación
de coextrusión, y el 25% de la operación de impregnación.

EJEMPLO II

25 El producto de este ejemplo se preparó esencialmen-
te como se ha descrito en el ejemplo anterior, excepto en

1 que el 50% de los componentes de cobalto y molibdeno se in-
corporó en el producto durante la operación de coextrusión,
incorporándose el 50% restante por medio de una operación
de impregnación. El producto contenía, en total, 3,1% en
5 peso de cobalto, y 13,0% en peso de molibdeno.

EJEMPLO III

En este ejemplo, el producto extruido se preparó
también esencialmente como se ha descrito en los ejemplos
anteriores, con la excepción de que sólo el 25% de los com-
10 ponentes de cobalto y molibdeno procedían de la operación
de coextrusión, y el otro 75% procedía de la operación de
impregnación. En este ejemplo, el producto extruido tenía
un total de 3,35% en peso de cobalto y 13,5% en peso de
molibdeno.

EJEMPLO IV

Se preparó una mezcla de monohidratos de alfa-alú-
mina, sustancialmente como se ha descrito en los ejemplos
anteriores. Se añadió a la mezcla una solución acuosa de
ácido nítrico al 5% en peso, y la mezcla se sometió a una
20 operación de mezcla con cizalladura intensa como en los
ejemplos anteriores. La masa resultante, que tenía una pér-
dida de peso de 55-60% por ignición a 900°C, se extruyó,
secó y calcinó, todo ello según los ejemplos anteriores.
Las partículas calcinadas se impregnaron después con una
25 solución amoniacal común de ácido molibídico y nitrato de

1 cobalto, preparada mezclando una solución acuosa de ácido
molibídico e hidróxido de amonio con una solución acuosa de
hexahidrato de nitrato de cobalto e hidróxido de amonio.
5 Las partículas se sumergieron en la solución, que se evapo
ró después hasta sequedad. Las partículas se calcinaron des
pués en aire que contenía 22% de vapor de agua, durante al
rededor de 1 hora a alrededor de 330°C, y 2 horas más a
510°C. El producto de catalizador contenía 3,3% en peso de
cobalto y 13,7% en peso de molibdeno, que procedían total
10 mente del proceso de impregnación.

EJEMPLO V

La mezcla antes descrita de monohidratos de alfa-
alúmina se mezcló en seco con un óxido molibídico y carbona
to de cobalto en forma de polvo fino. Se añadió la solución
15 acuosa de ácido nítrico al 5%, y la mezcla resultante se so
metió a una operación normal de mezcla con cizalladura du
rante un período de 1 minuto, siendo en este caso la absor
ción de energía equivalente a alrededor de 22 vatios-hora
por kilogramo de alúmina contenido en la mezcla. La masa
20 resultante, que tenía una pérdida de peso de 55-60% por
ignición a 900°C, se extruyó, secó y calcinó como se ha
descrito. El material extruído calcinado se impregnó des
pués con una solución amoniacal común de ácido molibídico y
nitrato de cobalto, preparada mezclando una solución acuosa
25 de ácido molibídico e hidróxido de amonio con una solución

1 acuosa de hexahidrato de nitrato de cobalto e hidróxido de
amonio. Las partículas de material extruído se sumergieron
en la solución común, que se evaporó después hasta sequedad.
Las partículas de material extruído impregnadas se calcina
5 ron después del modo descrito. El producto calcinado conte
nía 2,9% en peso de cobalto y 11,3% en peso de molibdeno,
procediendo el 75% de dichos metales de la operación de
coextrusión, y el 25% de la operación de impregnación.

EJEMPLO VI

10 Se preparó el catalizador extruído de esta inven
ción, esencialmente del mismo modo que en el ejemplo ante
rior, incluyendo una mezcla normal con cizalladura con una
absorción de energía, durante un periodo de 1 minuto, de
alrededor de 22 vatios-hora por kilogramo de alúmina con
15 tenida en la mezcla, excepto que en este caso el 50% de los
componentes de cobalto y molibdeno se incorporó en el cata
lizador durante la coextrusión, incorporándose el 50% res
tante durante la operación de impregnación. El producto de
catalizador contenía en total 2,24% en peso de cobalto y
20 10,6% en peso de molibdeno.

EJEMPLO VII

25 En este ejemplo, el producto de extrusión se prepa
ró también de esencialmente el mismo modo que en el Ejemplo
V, incluyendo la mezcla con cizalladura normal con una ab
sorción de energía, en un período de 1 minuto, equivalente

1 alrededor de 22 vatios-hora por kilogramo de alúmina, sal-
vo que en este caso sólo el 25% de los componentes de cobal-
to y molibdeno se mezclaron con el catalizador durante la
operación de coextrusión, mientras que el 75% fué por medio
5 de la operación de impregnación. En conjunto, el cataliza-
dor producido contenía 3,65% en peso de cobalto y 13,4% en
peso de molibdeno.

EJEMPLO VIII

10 La mezcla de monohidratos de alfa-alúmina de los
ejemplos anteriores, con una adición de ácido nítrico acu-
so al 5% en peso, se sometió a una operación normal de mez-
cla con cizalladura durante un período de 1 minuto. La apor-
tación de energía en este caso fue equivalente a alrededor
de 22 vatios-hora por kilogramo de alúmina, que es una ope-
15 ración de mezcla con cizalladura normal. La masa resultan-
te, con una pérdida de peso de 55 a 60% por ignición a
900°C, se extruyó, se secó y se calcinó como en los ejem-
plos anteriores. El material extruído calcinado se impreg-
nó después con una solución amoniacal común de ácido molib-
20 dico y nitrato de cobalto, preparada como se ha descrito
antes. Las partículas calcinadas se sumergieron en la so-
lución, que después se evaporó hasta sequedad. Las partícu-
las impregnadas se calcinaron después en aire durante alre-
dedor de 1 hora a 400°C, y durante 2 horas más a 595°C, co-
25 mo se hizo anteriormente. El producto calcinado contenía

1 3,0% en peso de cobalto y 10,3% en peso de molibdeno.

Los catalizadores antes descritos se evaluaron con respecto a la desulfuración de un gasoil de vacía que hervía en el intervalo de 315-565°C y que contenía 2,6% en peso de azufre. En todos los casos, el catalizador se dispuso en forma de lecho fijo en un reactor tubular vertical mantenido a 52,5 kg/cm² manométricos y 385°C. El gasoil de vacío se introdujo sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria de líquido de 3,2, en mezcla con 330 litros de hidrógeno en condiciones normales por litro de material de alimentación. El efluente del reactor se dividió en una fase gaseosa y una líquida en un separador de alta presión a 93°C, y la fase líquida se trató en una columna de rectificación para separar las colas ligeras. Se hicieron cuatro periodos de ensayo de 2 horas, separados cada uno por un período de puesta a punto de 10 horas. Las colas líquidas del rectificador de cada período de ensayo se analizaron para determinar el contenido de azufre, y se usó la media aritmética de los cuatro períodos de ensayo para determinar la actividad del catalizador con respecto a la de un catalizador típico de referencia en las mismas condiciones, comprendiendo este catalizador típico 2,5% en peso de cobalto y 8,7% en peso de molibdeno sobre esferas de alúmina de 1,6 mm. La actividad relativa se calculó como la relación de la velocidad de desulfuración del catalizador de ensayo a la

1 del catalizador de referencia. Los datos acumulados con relación a los catalizadores de los Ejemplos I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII se indican en la Tabla I siguiente:

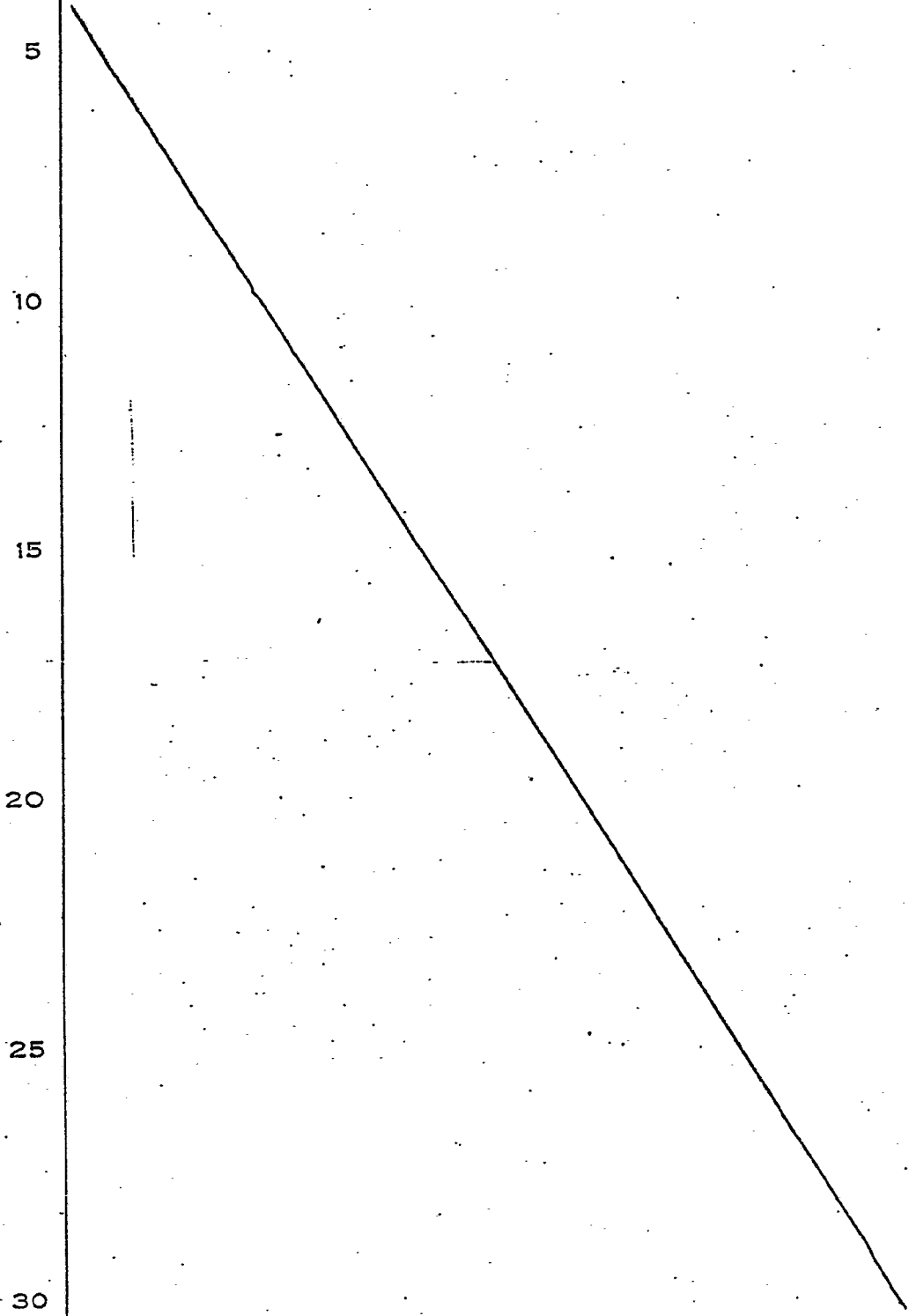


TABLA I

Catalizador	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Forma de mezcla	Intensa	Intensa	Intensa	Intensa	Normal	Normal	Normal	Normal
Adición de metales								
Coextrusión, %	75	50	25	0	75	50	25	0
Impregnación, %	25	50	75	100	25	50	75	100
Densidad aparente, gms/cc	0,75	0,74	0,72	0,78	0,73	0,73	0,81	0,73
Densidad de partícula, gms/cc	1,30	1,39	1,34	1,52	1,27	1,32	1,46	1,31
Superficie específica, m ² /g	249	279	270	236	279	301	225	259
Volúmen de poros, cc/g	0,48	0,44	0,47	0,38	0,48	0,48	0,42	0,49
Diámetro de poros, Å	72	66	70	68	71	64	69	81
Metales								
Cobalto, % en peso	3,2	3,1	3,35	3,3	2,9	2,24	3,65	3,0
Molibdeno, % en peso	12,9	13,0	13,5	13,7	11,3	10,6	13,4	10,3
Actividad relativa	146	148	191	162	106	117	126	100

1 Haciendo referencia a los datos tabulados, es evi-
dente que la intensidad de la operación de mezcla con ciza-
lladura, tal como se ha diseñado en la presente invención,
tiene un efecto claro y beneficioso sobre la actividad ca-
5 talítica del producto final. Es evidente también que, de
los catalizadores preparados en las condiciones de mezcla
con cizalladura intensa, muestran un aumento aún mayor de
actividad los catalizadores en los que de alrededor de 10
a alrededor de 40% en peso de los componentes metálicos,
cobalto y molibdeno, se han coextruido con la alúmina, y
10 de alrededor de 90 a alrededor de 60% en peso se ha impreg-
nao sobre la misma.

Por lo tanto, la presente invención comprende tam-
bién una composición extruida que comprende de alrededor de
15 1 a alrededor de 10% en peso de un metal del Grupo VIII,
y de alrededor de 4 a alrededor de 30% en peso de un metal
del Grupo VIB, preparada por el método que comprende mezclar
un óxido inorgánico refractario finamente dividido, un com-
puesto de un metal del Grupo VIII, un metal del Grupo VIB,
20 y un agente peptizante, para producir una mezcla caracteri-
zada por una pérdida de peso, por ignición a 900°C, de des-
de alrededor de 50 a alrededor de 70%, estando dicho com-
puesto de metal del Grupo VIII y dicho compuesto de metal
del Grupo VIB en concentración suficiente para dar de alre-
25 dedor de 10 a alrededor de 40% en peso de los componentes

1 de los metales del Grupo VIII y del Grupo VIB en la compo-
sición extruída final; mantener dicha mezcla en condiciones
de mezcla con cizalladura, caracterizándose la intensidad
de dicha mezcla con cizalladura por una absorción de ener-
5 gía equivalente a desde alrededor de 33 a alrededor de 264
vatios-hora por kilogramo de óxido inorgánico refractario
seco contenido en dicha mezcla, durante un período de desde
alrededor de 0,5 a alrededor de 5 minutos; extruir la masa
resultante, y secar y calcinar el material extruído; impreg-
10 nar el material extruído calcinado con un compuesto de un
metal del Grupo VIII y un compuesto de un metal del Grupo
VIB, en una cantidad que de una composición extruída final
que contiene de alrededor de 1 a alrededor de 10% en peso
de metal del Grupo VIII y de alrededor de 4 a alrededor de
15 30% en peso de metal del Grupo VIB; y secar y calcinar la
composición resultante en una atmósfera oxidante.

20

25

30

REIVINDICACIONES

1
5
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:

10
15
1.ª.- Un método de preparar un catalizador extruído, que comprende (a) mezclar un óxido inorgánico refractario finamente dividido, un agente peptizante, y agua suficiente, para producir una mezcla caracterizada por una pérdida de peso, por ignición a 900°C, de desde 50 a 70%, (b) mantener dicha mezcla en condiciones de mezcla con cizallaadura, caracterizándose la intensidad de dicha mezcla con cizalladura por una absorción de energía equivalente a 33 a 264 vatios-hora por kilogramo de óxido inorgánico refractario seco contenido en dicha mezcla, durante un período de desde 0,5 a 5 minutos, (c) extruir la masa resultante y secar y calcinar el material extruído.

20
25
2.ª.- Un método de preparar una composición extruída que comprende de 1 a 10% en peso de un metal del Grupo VIII y de 4 a 30% en peso de un metal del Grupo VIB, que consiste en (a) mezclar un óxido inorgánico refractario finamente dividido, un compuesto de un metal del Grupo VIII, un compuesto de un metal del Grupo VIB, y un agente peptizante, para producir una mezcla caracterizada por una pérdida de peso, por ignición a 900°C, de desde 50 a 70%, es-

1 tando dicho compuesto de metal del Grupo VIII y dicho com-
puesto de metal del Grupo VIB en concentración suficiente
para dar de 10 a 40% en peso de los componentes de metal
del Grupo VIII y del Grupo VIB en la composición extruída
5 final, (b) mantener dicha mezcla en condiciones de mezcla
con cizalladura, caracterizándose la intensidad de dicha
mezcla con cizalladura por una absorción de energía equi-
valente a desde 33 a 264 vatios-hora por kilogramo de óxido
inorgánico refractario seco contenido en dicha mezcla, du-
10 rante un período de desde 0,5 a 5 minutos; (c) extruir la
masa resultante, y secar y calcinar el material extruído,
(d) impregnar el material extruído calcinado con un compues-
to de un metal del Grupo VIII y un compuesto de un metal
del Grupo VIB, en una cantidad que dé una composición ex-
15 truída final que comprende desde 1 a 10% en peso de metal
del Grupo VIII y de 4 a 40% en peso de metal del Grupo VIB,
y ~~(e) secar y calcinar la composición resultante en una~~
atmósfera oxidante.

20 3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª,
en el que la intensidad de dicha mezcla con cizalladura se
caracteriza por una absorción de energía equivalente a des-
de 33 a 132 vatios-hora por kilogramo de óxido inorgánico
refractario seco contenido en dicha mezcla, durante un perío-
do de desde 1 a 3 minutos.

25 4ª.- Un método según cualquiera de las reivindica-

1 ciones 1ª a 3ª, en el que dicho óxido inorgánico refracta-
rio es una alúmina.

5 5ª.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1ª a 3ª, en el que dicho óxido inorgánico refracta-
rio es un monohidrato de alfa-alúmina.

10 6ª.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1ª a 3ª, en el que dicho óxido inorgánico refracta-
rio es un monohidrato de alfa-alúmina con una densidad apa-
rente media de desde 0,4 a 0,5 gramos por centímetro cúbico.

15 7ª.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1ª a 3ª, en el que dicho óxido inorgánico refracta-
rio es una mezcla de un monohidrato de alfa-alúmina que
tiene una densidad aparente media de desde 0,7 a 0,9 gra-
mos por centímetro cúbico, y un monohidrato de alfa-alúmi-
na que tiene una densidad aparente media de desde 0,2 a
0,3 gramos por centímetro cúbico, teniendo la mezcla una
densidad aparente media de desde 0,4 a 0,5 gramos por cen-
tímetro cúbico.

20 8ª.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 2ª a 7ª, en el que , con relación a la operación (a),
dicho compuesto de metal del Grupo VIII y dicho compuesto
de metal del Grupo VIB están en concentración suficiente
para dar de 20 a 30% en peso de los componentes del metal
del Grupo VIII y del Grupo VIB en la composición extruída

25

1 final.

9ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 8ª, en el que dicho metal del Grupo VIII es cobalto.

5 10ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 9ª. en el que dicho metal del grupo VIB es molibdeno.

10 11ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 10ª, en el que se emplea carbonato de cobalto en la operación (a).

12ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 11ª, en el que se emplea ácido molibdico en la operación (a).

15 13ª.- Un método de preparar un catalizador extruido. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 04.ENE.1977

P.A.

Oscar de Elizabere
Por Poder

25

30