

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO

459.502

FECHA DE PRESENTACION

4-6-1977

A1

27 FEB. 1978

CONSEJO

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
24 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO DE FABRICAR UNA COMPOSICION CATALITICA"		
71 SOLICITANTE (ES)		
UOP INC. ...		(Case 1753)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de America		
72 INVENTOR (ES)		
Mark Joseph O'Hara y William Karl Theodore Gleim		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P-66.082)

1           Este invento se refiere a un método para fabricar  
una composición catalítica particularmente adaptada a la  
hidrorrefinación de aceites residuales. Los aceites residua  
les son los productos líquidos o semi-líquidos recuperados  
5 como una fracción o residuo de fondo no destilable en la  
destilación de petróleo. Los aceites residuales son materia  
les refractarios muy carbonosos denominados muchas veces  
aceite de asfalto, asfalto líquido, aceite negro, residuos  
de petróleo, residuo, crudo reducido residual, fracciones  
10 de fondo a vacío y similares. En general, la hidrorrefina  
ción o hidrotratamiento de aceites residuales se diseña pa  
ra la conversión de asfaltenos insolubles en heptano y otra  
materia hidrocarbonosa en productos de petróleo destilables  
más valiosos, y/o la conversión y separación de los compo  
15 nentes sulfurosos para hacer útil el aceite residual, por  
ejemplo, como un fueloil.

Los componentes sulfurosos pueden reducirse hasta  
un nivel aceptable en condiciones de hidrorrefinación en  
las que se convierten en sulfuro de hidrógeno y se separan  
20 fácilmente como productos gaseosos. La reducción de asfalte  
nos insolubles en heptano es sustancialmente más difícil.  
Los asfaltenos insolubles en heptano que existen en los acei  
tes residuales comprenden una fracción muy significativa de  
ellos. Estos compuestos tienden a depositarse en una zona  
25 de reacción y sobre el catalizador situado en ella, forman  
do un residuo hidrocarbonoso gomoso que funciona como un  
precursor de coque. La deposición de este residuo constitu  
ye una pérdida significativa de producto y es económicamen  
te deseable para convertir dichos asfaltenos en fracciones  
30 de hidrocarburo útiles.

1 El procedimiento de hidrorrefinación considerado  
en la presente memoria proporciona la ventaja de convertir  
los asfaltenos insolubles en heptano en hidrocarburos solu-  
bles en heptano. La composición catalítica de este invento  
5 efectua dicha conversión en condiciones de hidrorrefinación  
sin incurrir en una deposición relativamente rápida de co-  
que y otra materia hidrocarbonosa. Además, dependiendo de  
las condiciones del procedimiento y del carácter del aceite  
residual que ha de tratarse, una parte sustancial del mate-  
10 rial de alimentación puede hidrocraquearse simultáneamente  
proporcionando gasolina, queroseno, fueloil u otros produc-  
tos líquidos valiosos.

Es un objeto de este invento presentar un método  
mejorado de fabricación de catalizador. Es un objeto adicio-  
15 nal proporcionar un método para fabricar un catalizador de  
actividad y estabilidad mejoradas, particularmente con res-  
pecto a la hidrorrefinación de aceites residuales.

En uno de sus amplios aspectos, el presente inven-  
to incluye un método para fabricar una composición catalíti-  
20 ca que consiste esencialmente en un metal del Grupo VIII y  
un metal de Grupo VI B asociado a un material vehículo re-  
fractario de óxido inorgánico-fosfato de boro que comprende:  
precipitar un hidrogel de óxido inorgánico a partir de un  
hidrosol de al menos un óxido inorgánico seleccionado del  
25 grupo que consiste en alúmina, sílice, óxido de zirconio,  
óxido de torio y óxido de boro; mezclar el hidrogel así im-  
pregnado con una de sus formas finamente dividida y seca en  
una cantidad que proporcione desde aproximadamente 5 hasta  
aproximadamente 50% en peso de dicha composición catalítica;  
30 impregnar la mezcla resultante con una solución acuosa que

1 contiene suficiente ácidos bórico y fosfórico para propor-  
cionar una composición catalítica que comprende desde apro-  
ximadamente 13 hasta aproximadamente 35% en peso de fosfato  
de boro; secar la mezcla resultante e impregnar además la  
5 misma con un compuesto descomponible de un metal del Grupo  
VIII y un compuesto descomponible de un metal del Grupo VIB  
en cantidades suficientes para incorporar desde aproximada-  
mente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso del metal del  
Grupo VIII y desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente  
10 20% en peso del metal del Grupo VIB en dicha composición  
catalítica; y secar y calcinar la composición resultante.

Una realización más específica de este invento se  
refiere a un método para fabricar una composición catalíti-  
ca que consiste esencialmente desde aproximadamente 0,1 has-  
15 ta aproximadamente 10% en peso de un metal del Grupo VIII y  
desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20% en peso  
de un metal del Grupo VIB asociado a un material vehícu-  
lo de alúmina-sílice-fosfato de boro, comprendiendo dicho méto-  
do precipitar un cogel de alúmina-sílice a partir de un sol  
20 de sílice mezclado con una sal de alúmina soluble; impreg-  
nar la mezcla resultante con una solución acuosa que contie-  
ne suficiente ácidos bórico y fosfórico para proporcionar  
una composición catalítica que comprende desde aproximada-  
mente 13 hasta aproximadamente 35% en peso de fosfato de bo-  
25 ro; mezclar el hidrogel así impregnado con una de sus for-  
mas finamente divididas, secada a una temperatura de apro-  
ximadamente 102°C a aproximadamente 213°C, en una cantidad  
que proporcione desde aproximadamente 20 hasta aproximada-  
mente 40% en peso de dicha composición catalítica; secar la  
30 mezcla resultante a una temperatura desde aproximadamente

1 102°C hasta aproximadamente 213°C, e impregnar además la  
misma con un compuesto descomponible de un metal del Grupo  
VIII y un compuesto descomponible de un metal del Grupo VIB  
5 en cantidades suficientes para incorporar desde aproximada-  
mente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso del metal del  
Grupo VIII y desde aproximadamente 5 hasta a proximadamente  
20% en peso del metal del Grupo VIB en dicha composición ca-  
talítica; y secar y calcinar la composición resultante en  
una atmósfera oxidante a una temperatura desde aproxima-  
10 damente 371°C hasta aproximadamente 649°C.

Una realización todavía más específica del presen-  
te invento se refiere a un método para fabricar una composi-  
ción catalítica que consiste esencialmente en aproximadamen-  
te 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso de níquel y desde  
15 aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20% en peso de mo-  
libdeno asociado a un material vehículo de alúmina-sílice-  
-fosfato de boro, comprendiendo dicho método precipitar un  
cogel de alúmina-sílice con un pH superior a aproximadamen-  
te 7,9 y en una relación en peso desde aproximadamente 1,5:  
20 :1 hasta aproximadamente 9:1 a partir de un hidrosól que  
comprende un sol de sílice mezclado con sulfato de aluminio;  
impregnar la mezcla resultante con una solución acuosa que  
contiene suficiente ácidos bórico y fosfórico para propor-  
cionar una composición catalítica que comprende desde apro-  
ximadamente 13 hasta aproximadamente 35% en peso de fosfato  
25 de boro; mezclar el hidrogel así impregnado con una de sus  
formas finamente dividida, secada a una temperatura desde  
aproximadamente 102°C hasta aproximadamente 213°C, en una  
cantidad que proporcione desde aproximadamente 20 hasta  
30 aproximadamente 40% en peso de dicha composición catalítica;

1 secar la mezcla resultante a una temperatura de aproximada-  
mente 102°C hasta aproximadamente 213°C, e impregnar además  
la misma con un compuesto descomponible de níquel y un com-  
5 puesto descomponible de molibdeno en cantidades suficientes  
para incorporar desde aproximadamente 0,1 hasta aproximada-  
mente 10% en peso de níquel y desde aproximadamente 5 hasta  
aproximadamente 20% en peso de molibdeno en dicha composi-  
ción catalítica; y secar y calcinar la composición resultan-  
10 te en una atmósfera oxidante a una temperatura de aproxima-  
damente 371°C hasta aproximadamente 649°C.

Otros objetos y realizaciones de este invento se-  
rán evidentes en la memoria detallada siguiente.

De acuerdo con el método de fabricación de este  
invento el material vehículo refractario de óxido inorgáni-  
15 co-fosfato de boro se prepara primero como un hidrogel de  
óxido inorgánico. Los hidrogeles de óxido inorgánico que,  
después de calcinación a temperatura elevada, proporcionan  
óxidos inorgánicos refractarios adecuados para empleo en la  
presente memoria, incluyen los hidrogeles de alúmina, sílice,  
20 ce, óxido de zirconio, óxido de torio, óxido de boro y simi-  
lares, o sus composiciones, particularmente alúmina asocia-  
da a sílice en una relación en peso de aproximadamente 1,5:  
:1 a aproximadamente 9:1, y preferiblemente en una relación  
en peso de aproximadamente 1,5:1 hasta aproximadamente 3:1.  
25 La alúmina y la sílice pueden prepararse en forma de un co-  
gel mezclando una solución acuosa de vidrio soluble con una  
solución acuosa de sulfato de aluminio, u otra sal de alumi-  
nio adecuada, y la mezcla se mezcla a su vez con un agente  
de precipitación alcalino, por ejemplo hidróxido de amonio,  
30 para efectuar la cogelación de la alúmina y la sílice. Pre-

1 feriblemente, la alúmina y la sílice, u otro gel o cogel,  
se precipita a un pH superior a aproximadamente 7,9, prefe-  
riblemente a un pH de aproximadamente 8 hasta aproximadamen-  
te 10 ó superior. En cualquier caso, el hidrogel resultante  
5 se lava con agua sustancialmente libre de iones sodio y,  
cuando la sal de aluminio empleada es sulfato de aluminio,  
iones sulfato.

En la preparación del material vehículo refracta-  
rio de óxido inorgánico-fosfato de boro, es una práctica  
10 preferida impregnar dicho hidrogel con ácidos bórico y fos-  
fórico mezclando una solución acuosa común de dichos ácidos  
con dicho hidrogel, y recuperar el hidrogel impregnado de  
la suspensión resultante por filtración. Por lo tanto, el  
hidrogel del óxido inorgánico se pone en suspensión con su-  
15 ficiente ácidos bórico y fosfórico para proporcionar un ca-  
talizador acabado que comprende desde aproximadamente 13  
hasta aproximadamente 35% en peso de fosfato de boro. Los  
ácidos bórico y fosfórico se emplean preferiblemente en una  
relación molar de aproximadamente 1:1.

20 La filtración de la suspensión de hidrogel se fa-  
cilita mucho por la adición al mismo de óxido inorgánico fi-  
namente dividido, siendo preferiblemente la adición después  
de la adición de los ácidos bórico y fosfórico como se ha  
descrito antes. Por lo tanto, el óxido inorgánico finamente  
25 dividido no solamente mejora la actividad y estabilidad del  
producto catalizador, sino que también acelera el procedi-  
miento de fabricación. El óxido inorgánico finamente dividi-  
do mezclado con dicha suspensión de hidrogel es preferible-  
mente una forma seca y/o calcinada de dicho hidrogel tal co-  
30 mo se produce en su secado y/o calcinación subsiguiente. Co-

1 mo cuestión práctica, el óxido inorgánico finamente dividi-  
do está compuesto de finos producidos en la manipulación o  
tratamiento del hidrogel de óxido inorgánico seco y/o cal-  
cinado antes de impregnación con los componentes metálicos  
5 de los Grupo VIB y Grupo VIII. Se apreciará que dichos fi-  
nos incluirán en esta etapa fosfato de boro. El óxido inor-  
gánico, preferiblemente triturado finamente para pasar a  
través de un tamiz de 200 mallas, es eficaz en cantidades  
que varían desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente  
10 50% en peso basado en el peso del producto acabado.

La composición resultante puede recuperarse como  
una torta de filtración húmeda y formada en partículas de  
forma y tamaño deseadas. Por lo tanto, la torta de filtra-  
ción puede secarse, preferiblemente a una temperatura desde  
15 aproximadamente 102 hasta aproximadamente 213°C, y romperse  
en gránulos de forma irregular, o la torta de filtración  
húmeda puede conformarse en partículas extruidas de tamaño  
deseado y secarse a dicha temperatura. Pueden emplearse, si  
se desea, aglutinantes tales como almidón, alcohol polivi-  
20 nílico, metilcelulosa, grafito, etc., preferiblemente en  
una concentración desde aproximadamente 1 hasta aproxima-  
damente 5% en peso de la masa extruible. La composición seca,  
utilizada como soporte o material vehículo para los compo-  
nentes metálicos de los Grupo VIB y Grupo VIII, puede calci-  
25 narse además a una temperatura desde aproximadamente 371°C  
hasta aproximadamente 649°C antes de la adición de dichos  
componentes, aunque se prefiere evitar la calcinación a tem-  
peratura elevada en esta etapa del procedimiento de fabrica-  
ción.

30 Como se ha mencionado anteriormente, la porción

1 de hidrogel del material vehículo se precipita a un pH su-  
perior a aproximadamente 7,9, preferiblemente a un pH desde  
aproximadamente 8 hasta aproximadamente 10 ó más. Se ha en-  
contrado que el pH al cual ocurre la precipitación es un  
5 factor que contribuye al desarrollo de las características  
de volumen de poro-diámetro de poro deseables del material  
vehículo --siendo deseable hacer máximo el volumen del poro  
asociado a los poros que tienen un diámetro medio desde  
aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500 Angstroms.  
10 Esto es particularmente evidente cuando el hidrogel es el  
cogel de alúmina-sílice preferido. El intervalo de pH pre-  
ferido puede mantenerse de cualquier manera que alcance el  
resultado deseado. Por ejemplo, en la preparación del cogel  
de alúmina-sílice, la mezcla de vidrio soluble acuoso-sulfa-  
15 to de aluminio acuoso puede mezclarse con una cantidad en  
exceso de hidróxido de amonio tal que el pH final sea apro-  
ximadamente 8 o más. En cualquier caso, en el lavado con  
agua subsiguiente del hidrogel antes de poner en suspensión  
el mismo con la solución acuosa de ácido bórico y fosfórico,  
20 es ventajoso continuar dicho lavado hasta que las aguas de  
lavado presenten un pH sustancialmente neutro. Se ha obser-  
vado que el componente de fosfato de boro del material vehí-  
culo tiende a acomplejarse con cualesquiera de los iones  
amonio residuales en el hidrogel distintos del propio hidro-  
25 gel. Con ello se evita algo el efecto deseado de fosfato de  
boro en la composición de catalizador.

Aunque el componente de fosfato de boro del mate-  
rial vehículo funcionará para reducir el depósito de coque  
sobre y en las partículas del catalizador en las condicio-  
30 nes de hidrorrefinación, su contribución principal se con-

1 sidera que es su efecto beneficioso sobre las característi-  
cas de volumen de poro-diámetro de poro de dichas partícu-  
las.

La composición de catalizador de este invento com-  
5 prende un metal del Grupo VIB y un metal del Grupo VIII aso-  
ciado al material vehículo. Por lo tanto, el catalizador  
puede comprender cromo, molibdeno y/o wolframio en combina-  
ción con uno o más metales del Grupo VIII, es decir, hierro,  
níquel, cobalto, platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e  
10 iridio. De los metales del Grupo VIB, se prefiere el molib-  
deno. El metal del Grupo VIB se emplea preferiblemente en  
una cantidad que comprende desde aproximadamente 5 hasta  
aproximadamente 20% en peso de la composición de cataliza-  
dor final. El metal del Grupo VIII, que es preferiblemente  
15 níquel, se emplea adecuadamente en cantidades que compren-  
den desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10% en  
peso de la composición de catalizador final. El componente  
del metal del Grupo VIB y el del Grupo VIII pueden asociar-  
se con el material vehículo de cualquier forma adecuada.  
20 Por ejemplo, el material vehículo puede empaparse, sumergir-  
se, ponerse en suspensión o de otra manera sumergirse en  
una solución común que comprende un compuesto descomponible  
adecuado de un metal del Grupo VIB y un compuesto descompo-  
nible adecuado de un metal del Grupo VIII. Alternativamente,  
25 un metal del grupo VIB y un metal del Grupo VIII pueden aso-  
ciarse con el material vehículo utilizando sus soluciones  
individuales y en cualquier secuencia conveniente. Los com-  
puestos adecuados de los metales del Grupo VIB incluyen mo-  
libdato de amonio, paramolibdato de amonio, ácido molíbdico,  
30 trióxido de molibdeno, cromato de amonio, peroxicromato de

1 amonio, acetato de cromo, cloruro cromoso, nitrato de cromo,  
metawolframato de amonio, ácido wolfrámico, etc. Los compues  
tos de los metales del Grupo VIII que son adecuados inclu-  
yen nitrato de níquel, sulfato de níquel, cloruro de níquel,  
5 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, cloruro férrico, nitrato férrico, sulfato  
férrico, formiato férrico, acetato férrico, cloruro de pla-  
10 tino, ácido cloroplatínico, ácido cloropaládico, cloruro de  
paladio, etc.

La composición de catalizador final, después de  
que todos los componentes catalíticos están presentes en  
ella, se seca generalmente durante un período desde aproxi-  
15 madamente 1 hasta aproximadamente 4 horas o más en un seca-  
dor de vapor, a continuación desde aproximadamente 96°C has-  
ta aproximadamente 127°C en un horno de secado. La composi-  
ción de catalizador seca se oxida a continuación en una at-  
mósfera que contiene oxígeno, tal como aire, durante un pe-  
20 ríodo desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 horas  
o más y a una temperatura desde aproximadamente 371°C hasta  
aproximadamente 649°C. La composición del catalizador se  
oxida preferiblemente hasta un estado estable, por ejemplo  
hasta que la composición de catalizador retiene un peso  
25 constante, para realizar la actividad de hidrorrefinación  
máxima.

El procedimiento de hidrorrefinación, que utiliza  
el catalizador preparado de acuerdo con el método del pre-  
sente invento, se efectúa haciendo reaccionar el aceite cru-  
30 do de petróleo, o aceite residual, e hidrógeno en contacto

1 con dicho catalizador. La mezcla del material de carga y el  
hidrógeno se calienta a una temperatura de trabajo dentro  
del intervalo de aproximadamente 224°C a aproximadamente  
499°C, y se pone en contacto el catalizador bajo una presión  
5 de aproximadamente 35 hasta aproximadamente 350 kg/cm<sup>2</sup> ma-  
nométricos. El producto efluente de la zona de reacción to-  
tal se hace pasar a un separador a baja temperatura y eleva-  
da presión adecuado desde el cual se separa una fase gaseo-  
sa rica en hidrógeno y se recircula para unirla con la car-  
10 ga de hidrocarburo de nueva aportación. El producto efluen-  
te normalmente líquido restante se introduce luego en un  
fraccionador o columna de separación adecuada con el fin de  
separar el sulfuro de hidrógeno y los hidrocarburos ligeros  
que incluyen metano, etano y propano. Aunque la fase normal-  
15 mente gaseosa del separador a elevada presión puede tratar-  
se con el fin de separar el amoníaco formado como resultado  
de la eliminación destructora de los compuestos nitrogena-  
dos, un método más conveniente implica la introducción de  
agua aguas arriba del separador de elevada presión, y sepa-  
20 rar dicha agua y el amoníaco absorbido por medios de control  
de nivel de líquido adecuados dispuestos en dicho separador  
a presión.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustra-  
ción de una realización preferida de este invento y no se  
25 pretende que constituyan una limitación indebida del alcan-  
ce generalmente amplio del invento como se recoge en las rei-  
vindicaciones que se acompañan.

La actividad del catalizador preparado de acuerdo  
con el método de este invento se determinó respecto a la ac-  
30 tividad de un catalizador patrón o de referencia. La activi-

1 dad relativa del catalizador se determinó con respecto a la  
conversión de los asfaltenos insolubles en heptano conteni-  
dos en un material de alimentación de fondos de una torre  
de vacío, como una función de la velocidad espacial horaria  
5 de líquido (VEHL). El material de alimentación de fondos de  
una torre de vacío tenía una densidad API a 15,5°C de 9,6,  
y contenía 0,39% en peso de nitrógeno, 3,3% en peso de azu-  
fre y 5,7% en peso de asfaltenos insolubles en heptano. El  
material de alimentación contenía además 10,56% en peso de  
10 hidrógeno y 25,5% en peso se recuperó como fondos después  
de la destilación a vacío de Engler.

En el ensayo de actividad relativa, 150 centíme-  
tros cúbicos del catalizador que ha de evaluarse se dispo-  
nen en un reactor tubular vertical de 2 centímetros de diá-  
15 metro interno como un lecho fijo que comprende capas alter-  
nativas de 10 cm<sup>3</sup> de catalizador y 2 cm<sup>3</sup> de arena de 60 - 80  
mallas, estando precedido el catalizador por una sección de  
precalentamiento de trozos de cuarzo. El reactor se somete  
a una presión a 210 kg/cm<sup>2</sup> manométricos con hidrógeno, y el  
20 hidrógeno se recircula sobre el catalizador al caudal de  
2670 litros normales/litro (basado en un régimen de carga  
de hidrocarburo de 1,0 VEHL) mientras la temperatura de en-  
trada del catalizador se aumenta hasta 260°C. El material  
de alimentación de los fondos de la torre de vacío se carga  
25 al reactor a 1,0 VEHL durante 2 horas después de lo cual la  
temperatura de entrada del catalizador se aumenta a la velo-  
cidad de 30° por hora hasta una temperatura de 380°C. Des-  
pués de un período de 27 horas en línea el producto efluen-  
te líquido se recoge durante un período de ensayo de 8 horas.  
30 El régimen de carga se reduce a continuación hasta 0,5 VEHL

1 y, después de un período en línea de 8 horas, el producto  
efluente líquido se recoge de nuevo durante un período de  
ensayo de 8 horas. En cada período de ensayo, el producto  
efluente líquido se analiza en cuanto a los asfaltenos in-  
5 solubles en heptano.

Los resultados analíticos se representan en una  
escala semilogarítmica como una función de una VEHL emplea-  
da. La pendiente de la línea recta resultante se utiliza a  
continuación para determinar la actividad del catalizador  
10 de ensayo respecto al catalizador patrón o de referencia,  
siendo la relación entre la pendiente del catalizador de  
ensayo y la del catalizador patrón o de referencia multipli-  
cada por un factor de 100) la actividad relativa del cata-  
lizador ensayado. Se apreciará que un catalizador de ensa-  
15 yo con una actividad relativa superior a 100 es más activo  
que el catalizador patrón o de referencia.

#### EJEMPLO I

20 El catalizador patrón o de referencia empleado  
en la presente memoria consistía en 2% en peso de níquel y  
16% en peso de molibdeno sobre un material vehículo de alú-  
mina-sílice-fosfato de boro que comprendía 68% en peso de  
alúmina, 10% en peso de sílice y 22% en peso de fosfato de  
25 boro. En la preparación del catalizador patrón o de referen-  
cia, 382 gramos de vidrio soluble diluido en 760 ml de H<sub>2</sub>O  
se acidificaron con 100 ml de ácido clorhídrico concentra-  
do diluido con 200 ml de agua. El hidrosol resultante se  
mezcló con 8,7 litros de una solución acuosa de sulfato de  
30 aluminio que contenía 2280 gramos de sulfato de aluminio.

1 La mezcla se añadió luego a 3,5 litros de hidróxido de amonio concentrado diluida con 3,5 litros de agua para precipitar un hidrogel, siendo el pH final 9,4. El producto de hidrogel se recuperó por filtración y se lavó con agua sustancialmente libre de iones sodio, sulfato y amonio. El producto de hidrogel lavado se puso en suspensión a continuación en una solución acuosa de 238 gramos de ácido fosfórico al 85,5% y 123 gramos de ácido bórico a 71°C. La composición resultante, recuperada por filtración y secada a aproximadamente 121°C, se trituró hasta un tamaño de partículas de 10-30 mallas. A aproximadamente 122 gramos de las partículas se impregnaron subsiguientemente con una solución preparada disolviendo 37 gramos de ácido molibdíco (MoO<sub>3</sub> al 85%) y 13 gramos de nitrato de níquel hexahidratado en aproximadamente 230 ml de una solución amoniacal acuosa. Las partículas impregnadas se secaron, calentaron a 593°C en un horno de mufla, y se calcinaron en aire a esta temperatura durante aproximadamente 1 hora. El producto catalizador contenía 2% en peso de níquel, 16% en peso de molibdeno y tenía una densidad aparente media de 0,31 gramos por cm<sup>3</sup>.

#### EJEMPLO II

25 El catalizador de este Ejemplo se preparó sustancialmente como se describe en el Ejemplo anterior excepto que las partículas de níquel y molibdeno impregnadas se secaron y calcinaron en aire durante 3 horas a 593°C hasta que las partículas de catalizador habían alcanzado un peso constante. Las partículas de catalizador de este Ejemplo

30

1 tenían una actividad relativa de 130.

### EJEMPLO III

5 En la preparación del catalizador de este invento,  
382 gramos de vidrio soluble diluidos en 760 ml de  $H_2O$  se  
acidificaron con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado di-  
luido en 200 ml de agua. El hidrosol resultante se mezcló  
con 8,7 litros de una solución acuosa de sulfato de aluminio  
que contenía 2280 gramos de sulfato de aluminio. La mezcla  
10 se añadió luego a 3,5 litros de hidróxido de amonio concen-  
trado diluido en 3,5 litros de agua para precipitar un hidro-  
gel, siendo el pH final 9,4. Aproximadamente 359 gramos (288  
gramos sobre una base calcinada) de composición de alúmina-  
-sílice-fosfato de boro finamente dividida (<200 mallas)  
15 recuperada como finos en la fabricación del soporte de alú-  
mina-sílice-fosfato de boro de los Ejemplos I y II, y que  
comprendía 68% en peso de alúmina, 10% en peso de sílice y  
22% en peso de fosfato de boro, se mezcló con el hidrogel,  
y la mezcla resultante se recuperó por filtración. La mezcla  
20 se lavó con agua sustancialmente libre de iones sodio, sul-  
fato y amonio. La mezcla lavada se puso en suspensión a con-  
tinuación en una solución acuosa de 238 gramos de ácido fos-  
fórico al 85,5% y 128 gramos de ácido bórico a 71°C. La com-  
posición resultante, recuperada por filtración y secada a  
25 121°C, contenía 68% en peso de alúmina, 10% en peso de síli-  
ce y 22% en peso de fosfato de boro. Aproximadamente 122 gra-  
mos de la composición, triturada hasta un tamaño de partícu-  
la de 10-30 mallas, se impregnó subsiguientemente en una so-  
lución preparada disolviendo 37 gramos de ácido molibdico  
30 ( $MoO_3$  al 85%) y 13 gramos de nitrato de níquel hexahidrata-

1 do en aproximadamente 230 ml de una solución amoniacal acuosa. Las partículas impregnadas se secaron, y calcinaron en  
aire durante 3 horas a 593°C hasta que las partículas de  
catalizador habían obtenido un peso constante. La composi-  
5 ción catalítica así preparada consistía en 2% en peso de  
níquel y 16% en peso de molibdeno impregnados sobre un soporte que comprendía 68% en peso de alúmina, 10% en peso de sílice y 22% en peso de fosfato de boro. La composición catalítica, con una densidad aparente media de 0,34 gramos  
10 por  $\text{cm}^3$ , tenía una actividad relativa de 163.

Se observará que las composiciones catalíticas de los Ejemplo I, II y III tienen sustancialmente la misma composición, es decir, 2% en peso de níquel y 16% en peso de molibdeno sobre un soporte que comprende 68% en peso de alú-  
15 mina, 10% en peso de sílice y 22% en peso de fosfato de boro. Se observará además que dichas composiciones catalíticas se prepararon sustancialmente de la misma manera, excepto que las composiciones catalíticas de los Ejemplos II y III se calcinaron hasta que alcanzaron un peso constante,  
20 y con la excepción significativa adicional de que la preparación del Ejemplo III abarcó el aspecto innovador del presente invento descrito en la presente memoria. Por lo tanto debe concluirse que la mejora de actividad demostrada por la composición catalítica del Ejemplo III se deriva de la  
25 práctica de este invento.

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 1ª.- Un método de fabricar una composición catalítica que consiste esencialmente en un metal del Grupo VIII y un metal del Grupo VIB asociado a un material vehí-  
culo refractario de óxido inorgánico-fosfato de boro que  
comprende las etapas de: (a) precipitar un hidrogel de óxi-  
do inorgánico a partir de un hidrosol de al menos un óxido  
inorgánico seleccionado del grupo que consiste en alúmina,  
15 sílice, óxido de zirconio, óxido de torio y óxido de boro;  
(b) mezclar el hidrogel de óxido inorgánico con una de sus  
formas finamente dividida y seca en una cantidad que propor-  
cione desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50% en  
peso de dicha composición catalítica; (c) impregnar la mez-  
cla resultante con una solución acuosa que contiene sufi-  
20 ciente ácidos bórico y fosfórico para proporcionar una com-  
posición catalítica que comprende desde aproximadamente 13  
hasta aproximadamente 35% en peso de fosfato de boro; (d)  
secar la mezcla resultante e impregnar además la misma con  
un compuesto de un metal del Grupo VIII descomponible y un  
25 compuesto de un metal del Grupo VIB descomponible en canti-  
dades suficientes para incorporar desde aproximadamente 0,1  
hasta aproximadamente 10% en peso del metal del Grupo VIII  
y desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20% en peso  
del metal del Grupo VIB en dicha composición catalítica; y  
30 (e) secar y calcinar la mezcla resultante en una atmósfera

1 oxidante.

2ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además respecto a la etapa (a) porque dicho hidrogel de óxido inorgánico es un cogel de alúmina-sílice precipitado a partir de un sol de sílice mezclado con una sal de aluminio soluble.

3ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además respecto a la etapa (a) porque dicho hidrogel inorgánico es un cogel de alúmina-sílice precipitado a un pH por encima de aproximadamente 7,9 a partir de un sol de sílice mezclado con una sal de aluminio soluble.

4ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además respecto a la etapa (a) porque dicho hidrogel de óxido inorgánico es un cogel de alúmina-sílice que comprende alúmina y sílice en una relación en peso desde aproximadamente 1,5:1 hasta aproximadamente 9:1.

5ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además respecto a la etapa (b) porque dicha forma finamente dividida y seca de dicho hidrogel se seca previamente a una temperatura desde aproximadamente 102º hasta aproximadamente 213ºC.

6ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además respecto a la etapa (b) porque dicha forma finamente dividida y seca de dicho hidrogel se utiliza en una cantidad que proporciona desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 40% en peso de dicha composición catalítica.

7ª.- El método de la reivindicación 1ª, caracterizado además respecto a la etapa (d) porque dicho secado se efectúa a una temperatura desde aproximadamente 102º

1 hasta aproximadamente 213°C.

8ª.- El método de acuerdo con la reivindicación  
1ª, caracterizado además respecto a la etapa (d) porque di-  
cho compuesto de un metal del Grupo VIII es un compuesto de  
5 níquel.

9ª.- El método de acuerdo con la reivindicación  
1ª, caracterizado además respecto a la etapa (d) porque di-  
cho compuesto de un metal del Grupo VIB es un compuesto de  
molibdeno.

10 10ª.- El método de acuerdo con la reivindicación  
1ª, caracterizado además respecto a la etapa (e) porque di-  
cha calcinación se efectúa a una temperatura desde aproxima-  
damente 371°C hasta aproximadamente 649°C.

11ª.- "UN METODO DE FABRICAR UNA COMPOSICION CATA-  
15 LITICA"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

20

Madrid, 09. JUL. 1977

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder

25

30  
LBG