

27 DIC 1960

261152

P.- 20.178



261152

Case 898

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 21 de Septiembre de 1.960, con el núm. 261.152

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE HIDROCARBUROS"

El presente invento se refiere a un procedimiento para la purificación o tratamiento de hidrocarburos y fracciones de hidrocarburos, cuyo procedimiento utiliza un catalizador de hidrodesulfuración para eliminar diversas impurezas metálicas y no metálicas y más en particular impurezas del grupo

5 de los hidrocarburos olefínicos y compuestos de azufre y nitrógeno; el invento se refiere asimismo a dichos catalizadores y a su fabricación. Más específicamente, el presente invento comprende agregados catalíticos que se preparan por un

10 procedimiento en el que un agregado que contenga alúmina, síli-

261152



ce, óxido de molibdeno y óxido de níquel se sulfura con una mezcla gaseosa sulfurante que contenga sulfuro de hidrógeno e hidrógeno a temperatura elevada.

5 El procedimiento de purificación del presente invento puede utilizarse ventajosamente en la preparación de materiales de carga de hidrocarburos saturados, esencialmente libres de azufre y nitrógeno combinados, para su empleo en otros procesos de la industria del petróleo. Por ejemplo, es especialmente aplicable para la purificación de gasolinas de obtención directa, gasolinas naturales, fracciones de nafta 10 sometidas al cracking catalítico y destilados hidrocarbonados sometidos al cracking térmico que hayan de ser reformados con objeto de mejorar las características antidetonantes de los mismos. Los catalizadores que contienen platino son 15 muy eficaces para la reformación y tienen una vida larga cuando se utilizan en el tratamiento de fracciones de hidrocarburos que se hallen comparativamente libres de diversas impurezas. Sin embargo, cuando se tratan materiales que contengan concentraciones excesivas de impurezas, tiene lugar 20 un envenamiento selectivo del catalizador acompañado por una importante disminución de la actividad y estabilidad del mismo.

Es sabido, en general, que las impurezas más usuales que provocan el envenamiento del catalizador en una operación de reformación catalítica son, además de los compuestos 25 oxigenados, el azufre y nitrógeno combinados. Además, la mayoría de los materiales de partida para los procesos de reformación catalítica contienen pequeñas cantidades, aunque bastante perjudiciales de metales como el arsénico, cobre, 30 plomo y manganeso, que perjudican la actividad y estabilidad

261152



de los catalizadores que contienen platino. La eliminación de las dificultades que surgen como consecuencia de la presencia de diversas impurezas en el material de partida se ha conseguido anteriormente con bastante éxito mediante el empleo de catalizadores apropiados de hidrosulfuración, en determinadas condiciones de actuación, con lo que se eliminan las impurezas metálicas, el azufre y nitrógeno combinados se convierten en sulfuro de hidrógeno y amoníaco y los hidrocarburos olefínicos se saturan formando parafinas y naftenos. El presente invento proporciona un procedimiento de purificación de hidrocarburos y un catalizador para su empleo en el mismo que aseguran un éxito apreciablemente mayor en el tratamiento de purificación de hidrocarburos y cumple las exigencias más rigurosas impuestas en la actualidad a dichos catalizadores.

De acuerdo con el presente invento, el catalizador para su empleo en la purificación de hidrocarburos impurificados se fabrica mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de un agregado que contenga alúmina, sílice, óxido de molibdeno y óxido de níquel con una mezcla gaseosa sulfurante que contenga hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar esencialmente de 1:2 a 4:1, a una temperatura entre 204° y 427° C, antes de ponerlo en contacto con los hidrocarburos a purificar y después de ello enfriando el agregado sulfurado a una temperatura por debajo de 204° C bajo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno.

La composición catalizadora obtenida en este invento se fabrica, generalmente, a partir de un soporte de alúmina-sílice que ha sido preparado sintéticamente para que contenga la alúmina y sílice en una proporción en pe-

281152



so entre 3:1 y 20:1 y de preferencia en una proporción en peso esencialmente de 7:1 a 8:1, y que haya sido impregnado con un compuesto de molibdeno y un compuesto de níquel y después de ésto se calcina en un gas oxidante formando un agregado que contenga alúmina, sílice, óxido de molibdeno y óxido de níquel. En una forma específica de realización, el material soporte de alúmina-sílice puede haber sido obtenido de forma que contenga cobalto en una cantidad menor del contenido en níquel de la composición catalizadora y, de preferencia, en una cantidad de 0,1 a 0,7% en peso de la composición total, calculándose el contenido en cobalto como cobalto elemental. El material soporte de alúmina-sílice se mezcla con molibdeno en una cantidad que sea menor que el contenido en sílice del agregado y, generalmente, no más del 10% y, de preferencia, prácticamente del 5 al 10% en peso del agregado total, calculándose el contenido en molibdeno como molibdeno elemental. Por otra parte, el material soporte de sílice-alúmina se mezcla con níquel en una cantidad esencialmente menor que la de molibdeno y de preferencia en el intervalo de 1% a 5% en peso del agregado total, calculándose el contenido en níquel como níquel elemental. Antes del tratamiento de este agregado con la mezcla sulfurante gaseosa, el molibdeno y el níquel, y asimismo el cobalto si se halla presente, se encuentran en forma de óxido, mientras que después del tratamiento del agregado con la mezcla sulfurante gaseosa, se hallan presentes en forma de sulfuros. En una forma preferida de realización, la sulfuración reductora del agregado se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas que asciende desde una temperatura inicialmente baja próxima a 204° C hasta una temperatura en el intervalo de 399-427° C

261152



y después de esto el agregado sulfurado se enfría desde la temperatura elevada final hasta una por debajo de los 204° C, bajo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno prácticamente en el intervalo de 0,34 a 1,02 atmósferas. La mezcla gaseosa sulfurante utilizada en la fase de sulfuración puede contener un gas inerte como el nitrógeno y, preferentemente, contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de 1,5:1 a 4:1 prácticamente.

Asímismo, de acuerdo con el presente invento, los hidrocarburos impurificados se purifican a temperatura elevada y bajo una presión de hidrógeno con un catalizador de hidrodeshulfuración que haya sido preparado tratando un agregado que contenga alúmina, sílice, óxido de molibdeno y óxido de níquel con una mezcla sulfurante gaseosa que contenga hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar esencialmente de 1:2 a 4:1 en ausencia de dichos hidrocarburos a una temperatura entre 204 y 427° C, y enfriando a continuación el agregado sulfurado por debajo de 204° C bajo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno.

En una forma más específica de realización del presente procedimiento para la purificación de hidrocarburos, los hidrocarburos normalmente líquidos impurificados por compuestos de azufre y nitrógeno se hacen pasar por una zona de reacción de hidrogenación mantenida a una presión de hidrógeno en exceso de 6,8 atmósferas y que contenga un catalizador de hidrodeshulfuración que consta de un agregado de un soporte de alúmina-sílice con los sulfuros de molibdeno, níquel y cobalto y que haya sido preparado sometiendo un agregado que contenga la sílice y alúmina en una proporción en peso de 7:1 a 8:1 y que contenga los óxido de cobalto, molibdeno y

261152



5 níquel en cantidades equivalentes a 0,1 a 0,7% en peso de cobalto, de 5,0 a 10,0% en peso de molibdeno y de 1,0 a 5,0% en peso de níquel al tratamiento con una mezcla gaseosa sulfu-  
rante que contenga sulfuro de hidrógeno e hidrógeno en la  
forma indicada anteriormente y enfriando el agregado sulfura-  
do por debajo de 204<sup>o</sup> C bajo una presión positiva de sulfuro  
de hidrógeno antes del contacto del agregado con los citados  
hidrocarburos contaminados, separando de dicha zona de la reac-  
ción de hidrogenación una mezcla de hidrocarburos normalmente  
10 líquidos y un material normalmente gaseoso que contiene sulfu-  
ro de hidrógeno y amoníaco, sometiendo después dicha mezcla  
a la separación con objeto de eliminar el material normalmen-  
te gaseoso y recuperar dichos hidrocarburos líquidos esencial-  
mente libres de compuestos de azufre y nitrógeno.

15 Los procedimientos para llevar a cabo la purifi-  
cación mediante la hidrogenación catalítica de hidrocarburo-  
ros y fracciones de hidrocarburos impurificadas por hidro-  
carburos no saturados y/o otras impurezas del tipo indicado  
anteriormente son bien conocidos en la práctica anterior y  
han sido utilizados con éxito en una extensión apreciable en  
20 el tratamiento previo o purificación, de dichos hidrocarburos.  
La mayoría de los procedimientos hacen uso de un catalizador  
de hidrogenación formado por un material soporte de alúmina  
que se haya combinado con componentes metálicos catalítica-  
mente activos de cobalto y molibdeno. La práctica anterior  
indica una gran variedad de métodos para la preparación de  
dichos agregados catalíticos, así como un amplio margen en  
la composición de los mismos. Los diversos métodos empleados  
25 para la preparación del catalizador que contiene cobalto y  
30 molibdeno comprenden impregnaciones sencillas y dobles de los



261152

componentes metálicos activos, calcinación a diversas temperaturas elevadas, tratamientos de reducción y el empleo de diversos reactivos en el procedimiento de impregnación dando un agregado final en el que los componentes metálicos existen en alguna forma combinada preferida. Aunque los procedimientos de hidrogenación que utilizan estos catalizadores de desulfuración que contienen cobalto y molibdeno pueden utilizarse ventajosamente para el tratamiento de diversos hidrocarburos, no llegan a cubrir las exigencias actuales que han sido impuestas a estos procedimientos como resultados de la gran demanda de carburantes destilados de calidad elevada y productos reformados catalíticamente con un rendimiento líquido volumétrico grande. Esta demanda ha traído como consecuencia una cierta rigurosidad y en especial respecto al estado del material de carga hidrocarbonado particular que se emplee en el proceso de reformación catalítica. Los procedimientos de tratamiento previo y el catalizador de purificación de la práctica anterior no son capaces de tratar suficientemente los materiales de carga en un grado tal que éstos sean suficientemente satisfactorios para su empleo en los procedimientos de reformación catalítica empleados en la actualidad. El grado tolerable de concentración de las diversas impurezas anteriormente descritas se ha reducido de modo importante debido a las exigencias de funcionamiento que se han dado al catalizador empleado en el proceso de reformación. En pocas palabras, los procedimientos y catalizadores de hidrogenación de la práctica antigua ya no son suficientes para preparar los materiales de carga en la extensión que se considera actualmente apropiada para el tratamiento posterior en una instalación de reformación catalítica.

26154



El procedimiento de purificación del presente invento utiliza, por lo menos, un catalizador de cuatro componentes que comprende un material soporte de alúmina-sílice que ha sido impregnado con molibdeno y níquel y que se ha preparado posteriormente dando un catalizador final en el que el níquel y el molibdeno existen en forma de sulfuros de los mismos. Se ha encontrado además que puede utilizarse con ventaja un catalizador de cinco componentes, siendo el quinto componente una pequeña cantidad de cobalto, en la purificación de materiales hidrocarbonados para el procedimiento de reformación catalítica, así como en la purificación de diversas naftas pesadas y materiales de ciclado que hayan de ser empleados como aceites pesados y aceites lubricantes. Ya sea el catalizador de cuatro componentes o el de cinco el que se emplee en el presente procedimiento, la característica esencial de este invento supone la preparación de dicho catalizador mediante la utilización de una combinación exacta de procedimientos de fabricación, más en particular, la sulfuración reductora a temperatura elevada por encima de 204° C, seguida de enfriamiento por debajo de 204° C bajo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno.

Con respecto a las impurezas más frecuentes que se encuentran en los diversos hidrocarburos y destilados hidrocarbonados, a saber, hidrocarburos olefínicos y compuestos nitrogenados y de azufre, la hidrogenación de los hidrocarburos olefínicos produciendo parafinas y parafinas cíclicas es la que se efectúa más fácilmente. La conversión de los compuestos de azufre en el correspondiente hidrocarburo y sulfuro de hidrógeno es algo más difícil, mientras que la eliminación de los compuestos nitrogenados mediante la conversión



281152

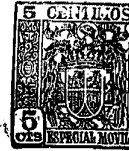
de los mismos en el hidrocarburo correspondiente y amoníaco es la más difícil de obtener. El éxito en cuanto a la eliminación de compuestos nitrogenados depende de muchas consideraciones que comprenden la cantidad del mismo en el hidrocarburo de que se trata, las diversas características físicas y químicas del hidrocarburo y las concentraciones en el mismo de los hidrocarburos olefínicos y de los hidrocarburos sulfurados. Se ha descubierto que el catalizador de hidrogenación sufre una pérdida de actividad para la eliminación de compuestos nitrogenados a medida que progresa la eliminación de hidrocarburos olefínicos y sulfurados. La actividad de los catalizadores de cuatro y cinco componentes del presente invento en cuanto a la eliminación de compuestos nitrogenados es, virtualmente, doble que la que presentan los catalizadores de alúmina-cobalto-molibdeno utilizados extensamente. Un aumento en la eliminación del nitrógeno da lugar a una mejora definida en las operaciones posteriores de la reformación catalítica y permite, asimismo, la inclusión de cantidades mayores de gasolinas de cracking con los materiales de carga en dichos procesos de reformación. En el caso de naftas intermedias y de gas-oil ligero y pesado, una eliminación mayor de los compuestos nitrogenados proporciona una mejora del color y de la estabilidad al almacenaje, puesto que estos compuestos nitrogenados presentan tendencias a formar gomas y barcines. La actividad del catalizador del presente invento respecto a la eliminación de compuestos de azufre, así como para la hidrogenación de hidrocarburos olefínicos, es asimismo bastante mayor que la del catalizador de hidrogenación utilizado actualmente.

El catalizador del presente invento, particularmente preferido, consta de un agregado de un material de soporte de

261152



alúmina-sílice con molibdeno, níquel y cobalto en forma de sulfuro de los mismos anterior al contacto con la mezcla hidrocarbonada particular que haya de tratarse. Este catalizador de cinco componentes se prepara convenientemente co-  
5 precipitando primeramente el material soporte de alúmina-sílice para que contenga la cantidad de cobalto que se desee, en el intervalo de 0,1% a 0,7% en peso aproximadamente, e impregnando el material soporte formado con una sola solución de  
10 impregnación que contenga compuestos apropiados de molibdeno y níquel solubles en agua. Después de este procedimiento de impregnación sencillo, el agregado resultante de alúmina-sílice-cobalto-molibdeno-níquel se calcina en una atmósfera de aire a temperatura elevada, como, por ejemplo, unos 593° C, para convertir los componentes metálicos catalíticamente ac-  
15 tivados en los óxidos de los mismos. Antes de que el agregado oxidado se someta al tratamiento sulfurante reductor, se libera primeramente de gas oxidante y se enfría a una temperatura por debajo de unos 260° C; a continuación, se pone en contacto esta temperatura con el medio sulfurante gaseoso  
20 que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, hallándose presente el hidrógeno en mayor concentración. La temperatura del agregado durante el procedimiento inicial de sulfuración se aumenta hasta unos 400° C y la sulfuración se continúa a esta temperatura durante un período de una hora aproximadamente  
25 o hasta que la sulfuración sea esencialmente completa. Después de la sulfuración completa de los componentes metálicos catalíticamente activos, se introduce sulfuro de hidrógeno en contacto con el agregado intermitentemente, de forma que se mantenga una presión positiva de sulfuro de hidrógeno sobre el  
30 catalizador sulfurado, mientras que el último se enfría a una



1152

temperatura por debajo de unos 204<sup>o</sup> C. En esta fase del procedimiento de fabricación, puede utilizarse una corriente de un material gaseoso inerte apropiado como el nitrógeno para enfriar más el catalizador sulfurado con objeto de facilitar el manejo y almacenaje.

Pueden emplearse diversas modificaciones de este procedimiento para conseguir un agregado catalítico que posea un grado elevado de actividad respecto a la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno, además de la saturación de los hidrocarburos olefínicos. Dichas modificaciones comprenden la preparación de un catalizador de cuatro componentes, que se diferencia del catalizador de cinco componentes en la omisión del cobalto como componente del mismo. Pueden emplearse técnicas de impregnación sencillas y dobles; éstos es, los componentes metálicos activos pueden mezclarse individual y separadamente con el material soporte, aplicando una calcinación después de cada impregnación individual. El orden en el que se combinan los componentes metálicos puede alterarse sin salirse del presente invento. Además, la técnica de sulfuración puede variarse en sus detalles. Sin embargo, los catalizadores más activos se producen por el método de poner primeramente en contacto el catalizador con una mezcla de sulfuro de hidrógeno e hidrógeno a una temperatura comparativamente baja en el intervalo de 204 a 427<sup>o</sup> C y manteniendo dicho contacto mientras se calienta el catalizador a una temperatura más elevada que se halla dentro de este mismo intervalo y a la cual tiene lugar la mayor parte de la sulfuración. Según se indicó aquí anteriormente, y según se ilustrará aquí más adelante, se obtienen resultados beneficiosos cuando se mantiene sobre el catalizador una presión positiva de sulfuro de hidrógeno mientras que aquél

261152



se enfría desde la temperatura elevada de sulfuración a una temperatura por debajo de 204° C. Aunque la forma particularmente preferida de realización del presente invento emplea un medio sulfurante, en el que el hidrógeno predomina sobre el sulfuro de hidrógeno en una relación molar que oscila entre 1,5:1 y 4:1, aproximadamente, se han obtenido excelentes resultados, por lo que se refiere al aumento de actividad del catalizador, mediante el empleo de un medio de sulfuración en el que predomine el sulfuro de hidrógeno. Así, la relación molar de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno puede oscilar de 1:2 a 4:1, aproximadamente, obteniéndose los resultados más ventajosos con medios gaseosos en los que la relación molar de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno se halle en el intervalo de 2:1 a 3:1, aproximadamente. Aunque pueden obtenerse buenos resultados mediante el empleo de un material soporte de alúmina-sílice que tenga una proporción en peso de alúmina a sílice en el intervalo de 3:1 a 20:1, es preferible asegurarse de que se obtienen los aspectos beneficiosos de la combinación evitando un hidrocracking excesivo mediante el empleo de un material soporte en el que la relación en peso de alúmina a sílice se encuentre en el intervalo de 7:1 a 8:1. Se comprende que estas ligeras modificaciones del procedimiento de preparación del catalizador particularmente preferido se hallan dentro de los límites del presente invento.

El tratamiento de purificación de hidrocarburos que contengan impurezas como los hidrocarburos no saturados y compuestos de azufre y nitrógeno se efectúa generalmente en una zona de reacción que contenga el agregado catalizador y en la que se introducen los hidrocarburos a una presión de, aproximadamente, 6,8 a 68 atmósferas mezclados con hidrógeno a una

261152



temperatura de entrada generalmente en el intervalo de 93° a 400° C y más frecuentemente de, por lo menos, 204° C y a una velocidad espacial del líquido por hora (definida como volúmenes del hidrocarburo de partida, medidos en estado líquido, por volumen de catalizador por hora) esencialmente en el intervalo de 1 a 20. El hidrógeno se introduce en la zona de reacción a una velocidad que asegure la salida de un exceso de hidrógeno con los productos de reacción de la zona de reacción y que corresponde ordinariamente a 178-890 litros nominales de hidrógeno por litro de hidrocarburo líquido, aunque en algunos casos, según se indicará aquí en lo que sigue, puede ser suficiente una proporción menor de hidrógeno a hidrocarburo para obtener la purificación deseada.

Los ejemplos siguientes se dan con objeto de ilustrar el presente invento y, en particular, para indicar el método mediante el cual se prepara el catalizador que ha de emplearse en el proceso de purificación de hidrocarburos.

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra una de las formas específicas para la fabricación del catalizador de cinco componentes y el empleo del mismo en una instalación análoga a un proceso de hidrosulfuración en escala comercial. La fabricación de 90,72 kg del agregado catalítico sulfurado se ilustra mediante la descripción en tres partes principales con objeto de una mayor claridad y simplicidad.

#### PREPARACION DE ALUMINA-SILICE

Vidrio soluble, conteniendo 28% en peso de sílice y con un peso específico de 1,38, en una cantidad de 39,01 kg, se diluyó con agua hasta un peso total de 78,02 kg. Análogamente, 16,33 kg. de ácido clorhídrico (32% en peso de cloruro de hidró-



1152

geno, que tenía un peso específico de 1,16) se diluyeron con agua hasta un peso total de 36,29 kg. Con objeto de evitar la formación de material floculoso, las soluciones de ácido clorhídrico y vidrio soluble se mezclaron íntimamente con  
5 agitación energética. Se añadió nitrato de cobalto a la solución transparente resultante en una cantidad que de lugar a un agregado catalítico final que contenga 0,25% en peso de cobalto. Se añadieron a continuación 1.043 kg. de una solución acuosa de sulfato de aluminio a la mezcla preparada  
10 previamente de vidrio soluble-ácido clorhídrico que contenía nitrato de cobalto; la solución acuosa de sulfato de aluminio contenía 7,65% en peso de óxido de aluminio y 26% en peso de sulfato de aluminio y tenía un peso específico de 1,31. Se mezcló una corriente de la mezcla resultante con una corriente  
15 de una solución acuosa de 28% en peso de hidróxido amónico hasta que se habían mezclado aproximadamente 578,8 kg. de dicha mezcla con 117,93 kg. de la solución de hidróxido amónico. Las velocidades individuales de las dos corrientes, a las que se llevó a cabo la mezcla, fueron tales que el pH de la mezcla  
20 resultante se mantuviera constantemente en un pH ácido de, aproximadamente, 6,0, no dejándose variar el pH fuera de los límites de 5,5 a 6,5.

272,15 kg de la solución acuosa al 28% en peso de hidróxido amónico se añadieron a la mezcla de precipitación constantemente ácida, pH-6, y la segunda mitad (aproximadamente, 578,8 kg)  
25 de la solución de sulfato de aluminio-vidrio soluble-ácido clorhídrico se añadió a la misma a una velocidad suficiente para mantener el pH de la mezcla de precipitación resultante dentro del intervalo de pH de 8,0 a 8,5, aproximadamente. La pasta resultante finamente dividida de sulfato aluminico básico, mezcla-  
30

261152



da con hidróxido aluminico, y que contenía cobalto co-precipitado, se sometió a la filtración. Se empleó agua caliente para lavar la torta del filtro, ajustándose el pH de cada suspensión resultante con hidróxido amónico hasta, aproximadamente, 8,0.

5 La torta final del filtro se secó para que contuviera material volátil en una cantidad de un 17% a un 20% en peso y el material, así seco, se trituró dando un polvo análogo al talco. Se añadió al mismo un agente lubricante y aglutinante y al polvo se le dió forma de píldoras cilíndricas de 3,2 mm por 3,2 mm  
10 que tenían una resistencia al quebrantamiento de, aproximadamente, 5,45 kg. Las píldoras formadas se calcinaron a continuación en atmósfera de aire durante un período de unas dos horas y a una temperatura de 670° C. Las píldoras calcinadas contenían menos de un 1,0% en peso de iones sulfato y tenían una densidad  
15 aparente muy conveniente en el intervalo de, aproximadamente, 0,48 a 0,52.

#### PROCEDIMIENTO DE IMPREGNACION DEL CATALIZADOR

Aproximadamente, 236 g de cada uno de los compuestos ácido molibdico (85% en peso de óxido molibdico) y nitrato de níquel hidratado (que contenía níquel en una cantidad para dar  
20 un agregado catalítico final que contenía un 2% en peso del mismo) se mezclaron individual y separadamente con 236 ml. de una solución de hidróxido amónico al 28% en peso. Las soluciones individuales se mezclaron a continuación formando la solución de impregnación de níquel-molibdeno que se mezcló a continuación íntimamente con el material soporte de alúmina-sílice  
25 que contenía cobalto, preparado anteriormente. Las píldoras de alúmina-sílice impregnadas se secaron a continuación durante un período de tres horas a una temperatura de unos 150° C. La  
30 temperatura se aumentó hasta 593° C y el agregado se calcinó a

261152



esta temperatura en una atmósfera de aire durante un período de, aproximadamente, una hora.

PROCEDIMIENTO DE PRE-SULFURACION

5 Las píldoras de alúmina-sílice impregnadas y calcinadas, mientras se encontraban a la temperatura de calcinación de 593° C. se trataron rápidamente con una corriente de nitrógeno con objeto de eliminar del agregado todo el oxígeno libre que pudiera quedar del procedimiento de calcinación y de enfriar el agregado oxidado hasta una temperatura por debajo de unos 260° C y, de  
10 preferencia, tan reducida como 204° C. A continuación se añadió hidrógeno a la corriente de nitrógeno y el catalizador se trató con esta mezcla gaseosa durante un período de unos 15 minutos para asegurar la ausencia de oxígeno libre en el mismo y alrededor del agregado catalítico antes de su contacto con  
15 sulfuro de hidrógeno. Una mezcla gaseosa de sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y nitrógeno, obtenida de un depósito de gas descrito aquí en lo que sigue, se hizo pasar en un solo paso a través del agregado catalítico inicialmente a la temperatura rebajada entre 204 y 260° C y los gases salientes se dejaron salir  
20 a un lavador de gases. Esta fase inicial de sulfuración empleaba una mezcla gaseosa que contenía 6 partes de hidrógeno 2 partes de sulfuro de hidrógeno y 2 partes de nitrógeno, o una proporción molar de hidrógeno a nitrógeno de 3:1 y una proporción molar de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno de 3:1. La temperatura  
25 del catalizador se aumentó entonces a 371° C y la concentración de componentes de la mezcla sulfurante gaseosa se hizo variar de manera que la proporción molar de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno disminuyó aproximadamente a 2:1, quedando la proporción molar de hidrógeno a nitrógeno aproximadamente a 3:1. Esta mezcla  
30 sulfurante gaseosa se recicló exteriormente a través de un

281152



condensador y separador de agua y se devolvió a la entrada de la zona de sulfuración. Mientras se reciclaba la mezcla sulfurante gaseosa a través de la zona de sulfuración, la temperatura del catalizador en la misma se aumentó hasta unos 399° C, y se mantuvo a esta temperatura durante un período de unas dos horas. Se interrumpió la corriente sulfurante y el catalizador se enfrió a una temperatura de unos 150° C; durante el periodo de enfriamiento, desde la temperatura final de sulfuración de 399° C hasta 150° C, se mantuvo una presión positiva de 0,68 atmósferas en la zona de sulfuración mediante la introducción intermitente de sulfuro de hidrógeno al 100%. Una vez que la temperatura del catalizador ascendió hasta 150° C, se introdujo una corriente de nitrógeno con objeto de eliminar del mismo el sulfuro de hidrógeno e hidrógeno residuales, haciendo pasar los gases salientes a un depósito de gases para su utilización en la parte inicial del siguiente procedimiento de sulfuración efectuado con la carga siguiente del catalizador.

El agregado catalítico final, así preparado, era un catalizador de cinco componentes formado por un 6,0% en peso de molibdeno, 2,0% en peso de níquel y 0,25% en peso de cobalto, todos los cuales se hallaban en el agregado en forma de sulfuros. Estas concentraciones en tanto por ciento son las de los metales elementales y no las de la forma combinada de los mismos; las cantidades de los componentes del material soporte en el agregado catalítico final fueron, aproximadamente, 76,0% en peso de alúmina (como  $Al_2O_3$ ) y 11,0% en peso de sílice (como  $SiO_2$ ). Aunque las concentraciones de molibdeno, níquel y cobalto pueden variar dentro de los intervalos aquí indicados, la proporción en peso de alúmina a sílice se mantiene constante de 7:1 a 8:1, aproximadamente.

281450



Los resultados obtenidos con estos catalizadores sulfurados de cinco componentes se indican en las figuras 1, 2 y 3 de los gráficos adjuntos.

5 La figura 1 es una representación gráfica que compara los resultados, respecto al contenido en azufre residual (representado en partes por millón en ordenadas) del producto hidrogenado líquido, obtenidos mediante el empleo del catalizador alúmina-cobalto-molibdeno, bien conocido, (A), y el catalizador sulfurado de cinco componentes del presente invento (B). La figura 2 es  
10 una representación en la que se comparan los resultados obtenidos con estos dos catalizadores A y B respecto al índice de bromo (representado en ordenadas) determinado en el producto hidrocarbonado saturado. El índice de bromo es una indicación de la cantidad de hidrocarburos olefínicos en la mezcla líquida de hidrocarburos de que se trate. Cuanto mayor sea el índice de bromo,  
15 tanto mayor será el tanto por ciento en peso de moléculas no saturadas. La figura 3 indica la gran diferencia en la cantidad de compuestos básicos de nitrógeno residuales (representado en partes por millón en ordenadas) en los productos líquidos individuales resultantes de los procesos que emplean los dos catalizadores A y B. Los resultados se indican en cada una de las  
20 figuras 1, 2 y 3 respecto a la velocidad espacial del líquido por hora que se representa en abscisas.

25 El catalizador A de cobalto-molibdeno, empleado como catalizador normal de hidrogenación, con el que se compara el catalizador B del proceso del presente invento, era un catalizador de tres componentes formado por un soporte de alúmina mezclado con un 6% en peso de molibdeno y 2,2% en peso de cobalto. El catalizador A se preparó impregnando pildoras de alúmina  
30 de 3,2 mm x 3,2 mm con una solución de impregnación única

281152



de ácido molibídico que contenía 85% en peso de óxido de molibdeno y suficiente nitrato de cobalto para conseguir el 6% en peso de molibdeno y el 2,2% en peso de cobalto en el catalizador final. Después de la impregnación, este catalizador normal se sometió a la calcinación en atmósfera de aire, seguida de sulfuración con una corriente de sulfuro de hidrógeno puro diluido con nitrógeno. Esta sulfuración se efectuó a temperatura elevada, de unos 400°C.

Cada uno de los catalizadores se ensayó individual y separadamente mediante el tratamiento a su través de una nafta de California sometida al cracking térmico; este material de carga tenía un peso específico de 0,8095 a 15,6° C, un punto de ebullición inicial de 143° C, un punto de destilación del 50% del volumen de 160° C y un punto de ebullición final de 200° C (método de destilación ASTM, D 86-56). La nafta de cracking térmico contenía 1,46% en peso de azufre, 240 ppm (partes por millón) de nitrógeno básico y tenía un índice de bromo de 61, lo que indica que la nafta contenía una cantidad importante de hidrocarburos no saturados. El material de carga se hizo pasar por un reactor fabricado de acero inoxidable tipo 316 de 25,4 mm, programa 80. El reactor estaba provisto de un pozo de termopar al que se hallaban fijadas placas perforadas para servir como zona de vaporización, precalentamiento y mezclado para el hidrógeno y la carga de hidrocarburo líquido. El reactor contenía un lecho único de catalizador de 50 cm<sup>3</sup> y se mantuvo a una presión de hidrógeno de 54,4 atmósferas haciéndose circular el hidrógeno a una velocidad de 534 litros normales por litro de carga líquida; la temperatura de entrada al catalizador en cada caso fue de 371° C.

Las dos operaciones se realizaron individualmente a diver-

261152



5 sas velocidades espaciales del líquido por hora (la velocidad  
espacial del líquido por hora se define como el volumen del  
hidrocarburo líquido introducido en la zona de reacción por  
volumen de catalizador contenido en la zona de reacción por  
10 hora). La velocidad espacial del líquido por hora se hizo  
variar con objeto de obtener diversos puntos a partir de los  
cuales pudieran obtenerse las curvas indicadas en las figuras.  
Refiriéndose ahora a la figura 1, se observa inmediatamente  
que la curva que representa los resultados obtenidos mediante  
15 el empleo del catalizador de cinco componentes del presente  
invento (designado por B) se encuentra, en todos los puntos  
a lo largo de su longitud, por debajo de la curva que repre-  
senta los resultados obtenidos mediante el empleo del cataliza-  
dor normal de cobalto-molibdeno (designado por A). Este factor  
20 es importante, ya que indica que puede obtenerse un producto  
líquido con un contenido en azufre esencialmente inferior me-  
diante el empleo del catalizador del presente invento a la mis-  
ma velocidad espacial del líquido por hora, o inversamente es  
posible una mayor velocidad espacial del líquido por hora  
25 cuando se utiliza el catalizador del presente invento para ob-  
tener un producto líquido que contenga la misma concentración  
de azufre que se obtiene cuando se utiliza el catalizador nor-  
mal de cobalto-molibdeno, por ejemplo, con una concentración  
de azufre de, aproximadamente, 5 ppm (0,0005% en peso) la má-  
xima velocidad espacial del líquido permisible, empleando el  
30 catalizador A de cobalto-molibdeno es, aproximadamente, 2,3,  
mientras que cuando se emplea el catalizador B del presente  
invento, es posible una velocidad espacial del líquido por  
hora de, aproximadamente, 5,0. Cuando se opera con velocidades  
espaciales del líquido por hora idénticas, por ejemplo 6,0, el



28115

5 catalizador B del presente invento rebaja la concentración de azufre, aproximadamente, hasta 6,3 ppm (0,00063% en peso) mientras que el catalizador A de cobalto-molibdeno da lugar a un producto que contiene, aproximadamente, 37,5 ppm de azufre (0,00375% en peso). Este último valor es considerablemente superior a la concentración de azufre que puede ser tolerable por los catalizadores que contienen platino en los procedimientos actuales de reformación catalítica.

10 La figura 2 representa la comparación de los resultados relativos al índice de bromo del producto líquido saturado. Como se indica en la figura 2, el catalizador B del presente invento rebaja el índice de bromo de la nafta original de cracking térmico hasta un grado siempre inferior al que se consigue mediante el empleo del catalizador normal A de cobalto-  
15 molibdeno. Análogamente, según se indicó respecto a la concentración de azufre, el catalizador del presente invento permite una mayor cantidad de líquido por volumen de catalizador, mientras que rebaja el índice de bromo en un grado idéntico.

20 Quizás los resultados más importantes son los representados en la figura 3, en la que se lleva a cabo una comparación respecto al contenido residual en nitrógeno básico de los productos líquidos hidrogenados. Según se indicó aquí en lo anterior, la función más difícil del catalizador de hidrosulfuración es la eliminación de los compuestos nitrogenados.  
25 Se deduce fácilmente de la figura 3 que el catalizador del presente invento produce con poca dificultad un producto hidrogenado líquido virtualmente libre de nitrógeno básico. Con una velocidad espacial del líquido por hora de 5,0, el catalizador B del presente invento dió lugar a un contenido en nitrógeno básico de,  
30 aproximadamente, 0,25 ppm, mientras que el catalizador

261152



normal A de cobalto-molibdeno produjo un líquido impurificado con 25 ppm de nitrógeno básico para esta velocidad espacial del líquido por hora.

5 Este ejemplo indica claramente el método detallado mediante el cual se fabrica el catalizador de cinco componentes del presente invento y los resultados excelentes que se obtienen excepcionalmente mediante la utilización del mismo para la purificación de un material de carga hidrocarbonado típico.

10 El procedimiento de purificación del presente invento se representa en la figura cuatro adjunta; con objeto de una mayor simplicidad y claridad, se han suprimido del dibujo muchos detalles incluyendo calentadores, refrigerantes, válvulas, controles e instrumentos: se indican solamente los recipientes y conductos de unión necesarios para comprender completamente el  
15 procedimiento. El hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos que contengan compuestos de azufre y nitrógeno e hidrocarburos olefínicos perjudiciales se introducen en el proceso a través del conducto 1. Estos hidrocarburos se mezclan con una corriente gaseosa rica en hidrógeno en el conducto 2 y la mezcla  
20 resultante se calienta a la temperatura de funcionamiento en el calentador 3 y se introduce a través del conducto 4 en el reactor 5. El reactor 5 se representa en forma de una zona única de reacción en la que el material a tratar pasa en flujo descendente a través del lecho del catalizador 6. El lecho de catalizador 6 está formado por un material soporte de alúmina-sílice mezclado con molibdeno, níquel y menos del 0,7% en peso de cobalto, estando estos tres metales en forma de sulfuro  
25 antes de y durante el contacto con los hidrocarburos que entran por el conducto 4. Los productos de reacción se hacen pasar a través del conducto 7, al refrigerante 8 y a través del  
30



231152

5  
10  
conductor 9 al separador 10. El separador 10 funciona esencialmente a temperatura ambiente para facilitar la eliminación de los componentes normalmente gaseosos a través del conductor 14 al compresor 15. El compresor 15 los hace salir por el conductor 16 al conductor 2 y, según se indicó anteriormente, se mezclan con la carga de hidrocarburos en el conductor 1. Puede emplearse una fuente exterior para introducir el hidrógeno necesario para efectuar la saturación completa y eliminación de las diversas impurezas y para mantener la cantidad de hidrógeno de reciclado. Esta fuente exterior de hidrógeno se representa como si se introdujera en el proceso a través del conductor 17 y puede dirigirse bien por el extremo de succión del compresor a través del conductor 18 o bien directamente al calentador 3 a través del conductor 2.

15  
20  
25  
30  
Los productos de reacción normalmente líquidos se obtienen del separador 10 a través del conductor 11 y se introducen en la columna 12 de separación. Un producto hidrogenado líquido, esencialmente libre de compuestos de nitrógeno y azufre, se separa del separador 12 a través del conductor 13. El producto líquido del conductor 13 puede, o bien utilizarse como tal, o bien someterse a un nuevo tratamiento y/o fraccionamiento según los casos. De la cabeza de la columna 12 se separa una mezcla de material normalmente gaseoso e hidrocarburos ligeros a través del conductor 19 y se hace pasar por el refrigerante 20 y conductor 21 al separador 22. Del separador 22 por el conductor 23 se separa una corriente gaseosa que contiene una mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno, amoníaco y aquellos hidrocarburos parafínicos ligeros que puedan haberse obtenido como consecuencia de un cierto hidrocracking que es inherente en los procesos que utilizan temperaturas elevadas. El producto líquido de ca-

261152



beza se separa mediante el conducto 24 y se utiliza como refluj-  
jo en la columna separadora 12. Cuando así se desee, una parte  
de este producto líquido de cabeza puede separarse a través del  
conducto 25 y, o bien, someterse a un tratamiento posterior, o  
5 utilizarse como combustible.

Pequeñas modificaciones del procedimiento descrito ante-  
riormente no se considera que se hallen fuera de los límites  
del invento. Por ejemplo, puede llevarse a cabo la introducción  
de una corriente ascendente de agua en el separador 10, con ob-  
10 jeto de adsorber el amoníaco formado durante la conversión de  
los compuestos nitrogenados. El separador 10 se modifica enton-  
ces de modo que permita separar el agua mediante lo cual el  
amoníaco se separa del proceso. Análogamente, la separación del  
producto total saliente del reactor en una fase líquida y ga-  
15 seosa puede efectuarse en dos o más etapas. El paso a través  
del lecho o lechos del catalizador puede ser transversal o as-  
cendente, en lugar de descendente según se representó. Otras  
modificaciones serán fácilmente evidentes a los prácticos en la  
materia.

20 EJEMPLO II

Se llevó a cabo una comparación de los catalizadores A  
y B preparados como en el Ejemplo I anterior, durante el trata-  
miento de una mezcla de gasolina de obtención directa y desti-  
lados del coquizador. Las características del material de carga,  
25 incluyendo las concentraciones de las diversas impurezas, las  
condiciones del funcionamiento del catalizador y un breve resu-  
men de los datos de inspección del producto se indican en la  
siguiente tabla I.

30



28237-19

Tabla I: COMPARACION DEL CATALIZADOR - MEZCLA DE GASOLINA DE PRIMERA DESTILACION Y DESTILADOS DEL COQUIZADOR

Características del material de carga

5	Peso específico a 15,6° C	0,7511
	Punto de ebullición inicial, °C	90
	Punto de ebullición 50%, °C	138
	Punto de ebullición final, °C	209
	Contenido en nitrógeno ppm	9,4
	Índice de bromo	7,2
	Concentración de azufre, peso %	0,052 (520 ppm)

Condiciones de funcionamiento del catalizador

10	Designación del catalizador	A	B
	Presión de operación, atm.	54,4	54,4
	Temperatura del catalizador, °C	371	371
	Circulación de hidrógeno, l/l	142,4	142,4
	Velocidad espacial del líquido por hora	6	14

Inspección del producto

15	Peso específico a 15,6° C	0,7539	0,7539
	Punto de ebullición inicial, °C	97	88
	Punto de ebullición 50% °C	137	135
	Punto de ebullición final, °C	211	210
	Contenido en nitrógeno, ppm	0,24	0,20
	Índice de bromo	0,4	0,3
	Concentración en azufre, peso %	0,0012 (12 ppm)	0,00006 (0,6 ppm)

20 Según se indicó en la tabla, aunque la concentración de las diversas impurezas era originalmente relativamente baja, ambos catalizadores efectúan un grado considerable de purificación de la mezcla destilada. Quizá los dos factores más importantes que se derivan de los datos consignados en la tabla se refieren a la

25 velocidad espacial del líquido por hora a la que se comparan los catalizadores y la concentración de azufre que queda en el producto líquido que deriva de los mismos. El catalizador A rebaja la concentración de azufre desde 0,052% en peso (520 ppm) hasta 0,0012% en peso (12 ppm): la concentración de azufre del producto

30 líquido resultante del empleo del catalizador B rebajó hasta



0,00006% en peso, o bien 0,6 ppm. Se observa que el catalizador del presente invento lleva a cabo un grado considerablemente superior de purificación al del catalizador normal empleado en el proceso de purificación, aunque el catalizador del presente invento se ensayó a una velocidad espacial del líquido por hora de 14, en comparación con una velocidad espacial del líquido por hora de 6 en el ensayo del catalizador normal de hidrogenación. En pocas palabras, la utilización del procedimiento del presente invento, empleando en el mismo el catalizador de cinco componentes, permite un rendimiento volumétrico mucho mayor, efectuando una purificación más considerable del material de carga.

El mismo tipo de comparación de catalizador que se describió aquí anteriormente se realizó respecto a una mezcla de hidrocarburos que es más difícil de convertir en un hidrocarburo que sea apropiado como material de carga para una instalación de reformación catalítica o que sea más apropiado para su empleo como aceite lubricante o aceite pesado. Este material de carga fué un aceite ligero de ciclo que tenía un peso específico de 0,8990 a 15,6° C y contenía concentraciones mucho mayores de impurezas que la mezcla de gasolina de obtención directa y destilados del coquizador descrita en la tabla I. Otras características del material de carga, las condiciones del catalizador y diversos datos de inspección del producto se indican en la tabla II. Según se indicó en la tabla aunque los procedimientos de ensayo del catalizador se realizaron en condiciones idénticas incluyendo la velocidad espacial por hora, el catalizador B, catalizador de cinco componentes del presente invento, tuvo claramente mucho más éxito en la purificación del material de ciclo.

261152



TABLA II: COMPARACION DE CATALIZADOR-ACEITE LIGERO DE CICLO

Características del material de carga

	Peso específico a 15,6° C	0,8990
	Punto de ebullición inicial, °C	162
	Punto de ebullición del 50%, °C	285
5	Punto de ebullición final, °C	354
	Contenido en nitrógeno, ppm	322
	Índice de bromo	15,6
	Concentración de azufre peso %	0,34 (3400 ppm)

Condiciones de evaluación del catalizador

	Designación del catalizador	A	B
10	Presión de operación, atm.	54,4	54,4
	Temperatura del catalizador °C	382	382
	Circulación de hidrógeno, l/l	356	356
	Velocidad espacial del líquido por hora	3	3

Inspección del producto

	Peso específico a 15,6 ° C	-	0,8811
	Punto de ebullición inicial °C	-	163
15	Punto de ebullición 50%, °C	-	245
	Punto de ebullición final °C	-	289
	Contenido en nitrógeno, ppm	55,0	12,5
	Índice de bromo	6,4	2,3
	Concentración de azufre, peso %	0,02	0,02
		(200 ppm)	(200 ppm)

EJEMPLO III

20 En este ejemplo se hace referencia a un método de ensayo de la "actividad relativa normal". La actividad relativa de un catalizador particular se define como la relación de la velocidad espacial necesaria para producir una determinada mejora del producto empleando el catalizador del ensayo a la velocidad espacial necesaria para producir el mismo grado de mejora del producto empleando un catalizador normal, primario, expresando dicha actividad relativa como porcentaje. El catalizador empleado como catalizador normal fué un agregado de alúmina-cobalto-molibdeno formado aproximadamente por 2,2% en peso de cobalto y aproximadamente 5,9% en peso de molibdeno. La mejora en la calidad

25

30

261152



del producto se determinó por referencia al contenido residual de nitrógeno básico del producto líquido: según se indicó aquí anteriormente, la eliminación de compuestos nitrogenados es la función más difícil de efectuar por un catalizador de hidrosulfuración y, por lo tanto, la actividad relativa de un catalizador determinado es más lógico basarla en esto que en una mejora de la concentración de azufre o de la cantidad de hidrocarburos olefínicos que indica el índice de bromo.

El método de ensayo de actividad relativa consiste esencialmente en tratar una determinada fracción media de una nafta de California sometida a cracking térmico que hierve en el intervalo de 143° C a 199°C. El catalizador se sitúa en una zona de reacción en una cantidad de 50 cm<sup>3</sup> y se crea en la misma una presión de hidrógeno de 54,4 atmósferas. La temperatura de la entrada del lecho del catalizador se mantiene a 371° C y se hace pasar hidrógeno a su través (de una vez) en una cantidad de 534 litros normales por litro de carga líquida. Se efectuaron tres procedimientos de ensayo distintos a diversas velocidades espaciales del líquido por hora en el intervalo de unos 2 a unos 10. El producto saliente líquido, en el que se realizó la inspección del producto, se recogió en un período de funcionamiento de unas 4 a unas 7 horas. La fracción de nafta de cracking térmico, empleada como material de carga de ensayo, se caracteriza además porque la concentración de las impurezas es de 1,33% en peso de azufre, 300 ppm de nitrógeno básico y una cantidad de hidrocarburos no saturados que da un índice de bromo de 61. La concentración de nitrógeno básico en cada uno de los tres productos líquidos se representa en escala logarítmica frente a las inversas de las tres velocidades espaciales empleadas. En la curva resultante, trazada por los



tres puntos, se realiza una determinación de la inversa de la velocidad espacial necesaria para dar un producto líquido que tenga un contenido de nitrógeno básico residual de 2 ppm. La actividad relativa del catalizador de ensayo se deriva de la relación de la inversa de la velocidad espacial, que produce 2 ppm de nitrógeno básico, respecto al catalizador normal primario y comparada con la del catalizador que se ensaya. La relación se multiplica por el factor 100 y un factor de actividad relativa mayor de 100% indica un catalizador normal primario; evidentemente, un catalizador que tenga una actividad relativa menor del 100% es menos activo que el catalizador normal primario.

Se preparó una variedad de agregados catalíticos de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo I, con ligeras modificaciones del mismo, y se sometieron al ensayo de actividad según se describió anteriormente. Las modificaciones del procedimiento que se indicó en el ejemplo I se referían a la composición del catalizador, al procedimiento de impregnación y a la técnica de sulfuración, suponiendo esta última un cambio en la composición del medio gaseoso empleado en la misma.

El primer catalizador, designado en la tabla III como catalizador "C", se preparó impregnando un material soporte de alúmina-sílice con una solución acuosa que contenía nitrato de níquel y ácido molibídico, dando un catalizador que tenía la composición indicada en la tabla III. El procedimiento de impregnación fué una impregnación única. Es decir, todos los componentes metálicos activos catalíticamente que habían de agregarse al material soporte se añadieron al mismo en una sola fase. Las píldoras de alúmina-sílice impregnadas se calcinaron, en

261152



atmósfera de aire, a una temperatura de 593° C durante un periodo de una hora. Las píldoras calcinadas se enfriaron a una temperatura de 260° C con una mezcla de hidrógeno y nitrógeno con una relación molar 3:1, se añadió sulfuro de hidrógeno a esta temperatura y la mezcla de hidrógeno, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno se hizo circular a través del catalizador mientras que la temperatura del mismo se aumentó hasta 399° C. La sulfuración se continuó durante un período de una hora, a esta temperatura elevada, siendo la composición del medio sulfurante de una relación molar 3:1 de hidrógeno a nitrógeno y una relación molar 1:2 de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno. Según se indicará aquí en lo que sigue, es preferible que el medio sulfurante tenga una relación molar de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno en el intervalo de, aproximadamente, 1,5:1 a 4:1. Se ha encontrado que el equilibrio químico existente entre los componentes metálicos a sulfurar y el medio gaseoso empleado para la sulfuración afecta a la actividad y estabilidad el agregado catalítico final por el depósito de azufre elemental. Aunque puede producirse un catalizador activo de hidrosulfuración cuando el sulfuro de hidrógeno se halla presente en una concentración mayor que el hidrógeno, un catalizador aún más activo se prepara cuando el hidrógeno se halla en mayor concentración y dentro del intervalo antes citado de una relación molar de 1,5:1 a 4:1, aproximadamente, y, de preferencia, de 2:1 a 3:1, aproximadamente. Además, no existen efectos perjudiciales como resultado del depósito de azufre elemental. Después de una hora a la temperatura elevada de 399° C, el agregado catalítico sulfurado se enfrió a una temperatura de 149° C y durante este enfriamiento se mantuvo una presión positiva mediante la introducción intermitente de sulfuro de hidrógeno, habiéndose in-

261152



terrumpido la entrada de hidrógeno y nitrógeno. El catalizador se enfrió entonces a continuación hasta una temperatura de 38°C con una corriente de nitrógeno.

TABLA III: ACTIVIDAD DE CATALIZADORES NIQUEL-MOLIBDENO

Designación del catalizador	C	D	E	F	G	H	I
<u>Composición del catalizador, peso %</u>							
Níquel	2.23	2.22	2.33	2.24	2.46	2.07	1.87
Molibdeno	5.51	6.43	5.82	5.88	5.44	5.88	5.84
Cobalto	-	-	0.25	0.24	0.19	0.31	0.25
<u>Procedimiento de impregnación</u>							
Tipo	simple	simple	simple	doble	doble	simple	doble
Primera solución	-	-	-	Co	Ni-Mo	-	Ni-Mo
<u>Técnica de sulfuración (componentes presentes)</u>							
Nitrógeno	x	x	x				x
Hidrógeno	x		x				x
Sulfuro de hidrógeno	x	x	x	x	x	x	x
<u>Datos del ensayo de actividad</u>							
Actividad relativa	216	142	194	181	191	158	203
& Carbono, peso %	0.60	0.90	0.65	0.65	0.66	0.79	0.66

& Depósito de carbono como resultado del ensayo de actividad.

El segundo catalizador, designado en la tabla III como catalizador "D", se preparó utilizando un procedimiento de impregnación simple y un medio sulfurante formado por sulfuro de hidrógeno diluido con un gas inerte, nitrógeno. Una comparación de las actividades de los dos catalizadores "C" y "D" indica un aumento esencial en la actividad relativa del catalizador cuando se considera la composición del medio sulfurante. En primer lugar, la única diferencia en la preparación de los dos catalizadores fué el cambio del medio sulfurante de una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno puro, sin tener

281152



en cuenta el nitrógeno por ser un material inerte. Además, se depositó una cantidad mucho más pequeña de carbón en el catalizador "C" en el procedimiento del ensayo de actividad.

5 Se prepararon otros cinco catalizadores, variando el método de preparación, pero todos ellos contenían pequeñas cantidades de cobalto además del níquel y molibdeno. Las composiciones de estos catalizadores, así como los procedimientos de impregnación y sulfuración se indican en la tabla III. Los procedimientos de impregnación dobles indicados para los catalizadores "F", "G" e "I" se realizaron empleando dos soluciones separadas, una que contenía los compuestos de níquel y molibdeno y la otra que contenía sólo cobalto. Los catalizadores se sometieron a una calcinación a temperatura elevada a una temperatura de 593° C entre las dos fases de impregnación. El catalizador "F" se preparó depositando primero el cobalto e impregnando después con la solución que contenía el níquel y molibdeno. Los catalizadores "G" e "I" se prepararon impregnando el soporte con los compuestos de níquel y molibdeno antes de la adición de cobalto. La preparación del catalizador 10 "H" utilizó un procedimiento de impregnación simple y un medio sulfurante formado solamente por sulfuro de hidrógeno. 15 20

Se observa claramente que los catalizadores "D" y "H" son mucho menos activos y producen un depósito de carbón mayor que los catalizadores preparados por otros métodos. Los catalizadores "D" y "H" utilizan una impregnación simple y sulfuro de hidrógeno puro en el procedimiento de sulfuración. Los catalizadores "C", "E" e "I" se prepararon por diversos métodos del presente invento. Según se indica aquí en lo que sigue, el método preferido en particular en el presente invento utiliza un catalizador preparado mediante un procedimiento de impregnación 25 30



simple y una técnica de sulfuración que utiliza una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. En este catalizador, preferido en particular, el cobalto se coprecipita con la alúmina-silice antes de dar forma a esta última en el tamaño y forma deseados.

5 EJEMPLO IV

Este ejemplo se indica para ilustrar la conveniencia de la pre-sulfuración del catalizador en relación con la estabilidad total del mismo y, asimismo, para indicar las ventajas inesperadas que se derivan de utilizar níquel y molibdeno en comparación con un catalizador formado esencialmente por cobalto y molibdeno. Los catalizadores se ensayaron durante un período de más de 24 días, ajustándose continuamente la velocidad espacial para dar un producto líquido que tenga unas dos ppm de nitrógeno básico residual. Esto está de acuerdo con el procedimiento de ensayo de "actividad relativa normal" indicado aquí anteriormente con detalle. La fracción de nafta de cracking térmico de California se trató a una temperatura de 371° C, una presión de 54,4 atmósferas y en presencia de 534 litros normales de hidrógeno por litro de hidrocarburo líquido inicial. Según se indicó anteriormente, las actividades relativas se basan en los resultados obtenidos utilizando el catalizador normal alúmina-cobalto-molibdeno.

El primer catalizador sometido al ensayo de estabilidad en 24 días fué el catalizador de hidrogenación normal, formado por cobalto y molibdeno sobre un material soporte de alúmina, pero este catalizador se sometió a una técnica de pre-sulfuración a 371° C con una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de, aproximadamente, 2:1. A los cinco días, la actividad relativa de este catalizador fué 138; a los 18 días, la actividad relativa había disminuido a 135 y al



261152

cabo de 25 días, se encontró que la actividad era 131. El procedimiento de presulfuración aumentó la actividad relativa del catalizador standard en una extensión considerable.

5 El segundo catalizador sometido al ensayo prolongado de estabilidad fué un catalizador de cobalto-molibdeno formado por un material soporte de sílice-alúmina, en el que la relación de alúmina a sílice era de 7,3:1. Al cabo de cinco días de funcionamiento, la actividad relativa de este catalizador fué 186. Al cabo de 12 y 19 días de funcionamiento, la actividad  
10 relativa fué 169 y 163, respectivamente; al cabo de 25 días, la actividad relativa fué 142, cuya actividad es mayor que la actividad inicial del catalizador en el que el material soporte estaba formado solamente por alúmina.

15 Un catalizador de níquel-molibdeno, formado con el material soporte alúmina-sílice, y preparado de acuerdo con el método del presente invento, incluyendo una presulfuración con una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, indicó una actividad relativa de 234 después de los primeros seis días del ensayo de estabilidad. Este catalizador, después de un total de  
20 14 días, indicó una actividad de 234. Al cabo de 24 días, la actividad relativa fué de 225.

#### EJEMPLO V

25 Este ejemplo se indica con objeto de ilustrar el efecto de diversas técnicas de pre-sulfuración sobre la actividad del catalizador. Los datos de la tabla IV indican los resultados ventajosos obtenidos mediante el empleo de todos los catalizadores así preparados; sin embargo, es evidente que el catalizador preparado de acuerdo con la forma de rea-  
30 lización preferida en particular en el presente invento es el catalizador más activo. Los catalizadores se ensayaron de acuer-



281152

do con el procedimiento de ensayo de actividad relativa, anteriormente descrito, utilizando la fracción de nafta de cracking térmico de California. El primer catalizador designado como catalizador "J" se preparó para que contuviera 6,0%  
5 de molibdeno y 2,0% de níquel, mezclados con el soporte de alúmina-sílice. El molibdeno y níquel se depositaron mediante un procedimiento sencillo de impregnación y el catalizador se sometió inmediatamente después a la calcinación y sulfuración utilizando un medio sulfurante de hidrógeno y sulfuro de hidró-  
10 geno en una relación molar 2:1. El catalizador se puso en contacto con la mezcla sulfurante inicialmente a una temperatura de unos 260° C y se mantuvo en contacto con ella mientras la temperatura se aumentó hasta 399° C. Se mantuvo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno mientras se enfrió el cata-  
15 lizador sulfurado hasta una temperatura de 149° C. Este catalizador indicó una actividad relativa de 193. El mismo catalizador, con la adición de 0,25% en peso de cobalto a la alúmina-sílice, designado como catalizador "L", indicó una actividad relativa de 195. Se observó un descenso en la actividad en  
20 el catalizador que fué expuesto al aire mientras se enfriaba desde la temperatura de sulfuración de 399° C. Este catalizador se designó como catalizador "M".

El catalizador "K" se preparó mediante una técnica de impregnación doble en la que el material soporte de alúmina-sílice se formó y calcinó antes de ser impregnado con el com-  
25 ponente de cobalto. Después de la impregnación con cobalto, el catalizador se calcinó de nuevo a temperatura elevada, después de lo cual, se utilizó una solución de impregnación simple para mezclar con el mismo el molibdeno y níquel. Además,  
30 el catalizador "K" se sometió a un pre-tratamiento con hidró-

261152



geno, en vez de un tratamiento con una mezcla 3:1 de hidrógeno y nitrógeno, antes de ponerse en contacto con la mezcla gaseosa sulfurante a 399° C. Se observa inmediatamente que este catalizador presenta la actividad relativa más baja.

5 El catalizador preparado mediante la forma particularmente preferida del presente invento, el catalizador "N", en el que el cobalto, alúmina y sílice se mezclan antes de dar forma al material soporte y el molibdeno y níquel se mezclan en un procedimiento de impregnación simple y que comprende el contacto con sulfuro de hidrógeno inicialmente a la temperatura inferior y mientras se calienta el catalizador a la temperatura de sulfuración de 399° C, presenta la actividad relativa más elevada, de 242.

15 TABLA IV: EFECTO DE LA TÉCNICA DE PRE-SULFURACION

<u>Designación del catalizador</u>	J	K	L	M <sup>&amp;&amp;</sup>	N
Composición del catalizador, peso %					
Molibdeno	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Níquel	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Cobalto	-	0.25	0.25	0.25	0.25
Pre-tratamiento con hidrógeno	no	si	no	no	no
Técnica de impregnación	simple	doble ( ← simple <sup>&amp;&amp;</sup> → )			
Actividad relativa	193	183	195	190	242

& Catalizador sulfurado expuesto al aire sin enfriamiento en sulfuro de hidrógeno.

25 && 0,25% en peso de cobalto incorporado al material soporte de alúmina-sílice.

30 Los ejemplos anteriores ilustran claramente las diversas formas de realización del procedimiento del presente invento y la fabricación de los agregados catalíticos a utilizar



159152

en el mismo. Se indican las ventajas producidas en los procesos para la purificación o tratamiento de diversos hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos. El procedimiento de purificación del presente invento, empleando un catalizador particular, da lugar a un producto hidrocarbonado que se halla en la práctica completamente libre de las diversas impurezas que, en otro caso, impedirían el empleo o el tratamiento posterior de dichos hidrocarburos.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 21 de Septiembre de 1.959, bajo el número 841.402, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

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 siguientes:

1º.- Un procedimiento para la purificación de hidrocarburos a temperatura elevada y bajo una presión de oxígeno impuesta con un catalizador de hidrodeshulfuración, caracterizado porque el tratamiento de purificación se efectúa en presencia de un compuesto que contiene alúmina, sílice, sulfuro de molibdeno y sulfuro de níquel, que ha sido preparado tratando un compuesto que contiene alúmina, sílice, óxido de molibdeno y óxido de níquel con una mezcla de sulfuración gaseosa que contiene hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en una relación molar de, sustancialmente, desde 1:2 a 4:1 en ausencia de dichos hidrocarburos a una temperatura entre 204º y 427º C, y enfriando luego el compuesto sulfurado hasta menos de 204º C bajo una

261152



presión positiva de sulfuro de hidrógeno.

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la purificación de los hidrocarburos se efectúa en presencia de un compuesto que ha sido sulfurado con la mezcla gaseosa de sulfuración sobre una gama de temperaturas que aumenta desde una temperatura inicialmente baja cercana a 204º C hasta una temperatura en la gama de 399-427º C y después ha sido enfriado desde la alta temperatura final de sulfuración hasta por debajo de 204º C bajo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno.

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la purificación de los hidrocarburos se efectúa en presencia de un compuesto que ha sido sulfurado con una mezcla gaseosa de sulfuración que contiene el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno en una relación molar sustancialmente en la gama de 1,5:1 a 4:1 y ha sido enfriado luego bajo una presión positiva de sulfuro de hidrógeno sustancialmente en la gama de 0,34 a 1,02 atmósferas.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque el tratamiento de purificación de hidrocarburos se efectúa en presencia de un compuesto que contiene la alúmina y la sílice en una proporción ponderal de desde 7:1 hasta 8:1 junto con sulfuro de molibdeno y sulfuro de níquel en cantidades equivalentes a 5:10% de molibdeno metálico y desde 1 a 5% de níquel metálico con relación al peso del compuesto total.

5º.- Un procedimiento según el punto 4º, caracterizado porque el tratamiento de purificación de los hidrocarburos se efectúa en presencia de un compuesto que contiene también sulfuro de cobalto en una cantidad equivalente a 0,1 a 0,7% de cobalto metálico con relación al peso del compuesto total.

261152



6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque el tratamiento de purificación de los hidrocarburos se efectúa en presencia de un compuesto de sílice, alúmina, sulfuro de molibdeno, sulfuro de níquel y sulfuro de cobalto, que ha sido preparado por precipitación simultánea de la alúmina, de la sílice y del óxido de cobalto, secado y calcinación del precipitado, impregnación del precipitado calcinado con una solución que contiene un compuesto acuoso soluble de molibdeno y un compuesto acuoso soluble de níquel, secado del precipitado impregnado y calcinación del mismo al aire, sulfuración del compuesto calcinado con una mezcla gaseosa consistente en nitrógeno, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno y enfriamiento del compuesto sulfurado desde la temperatura de sulfuración a una temperatura inferior a 204º C bajo la presión positiva de hidrógeno antes del contacto con los hidrocarburos a purificar.

7º.- Un procedimiento para la purificación de hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en dibujos que se acompañan, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

25

MM. - fa

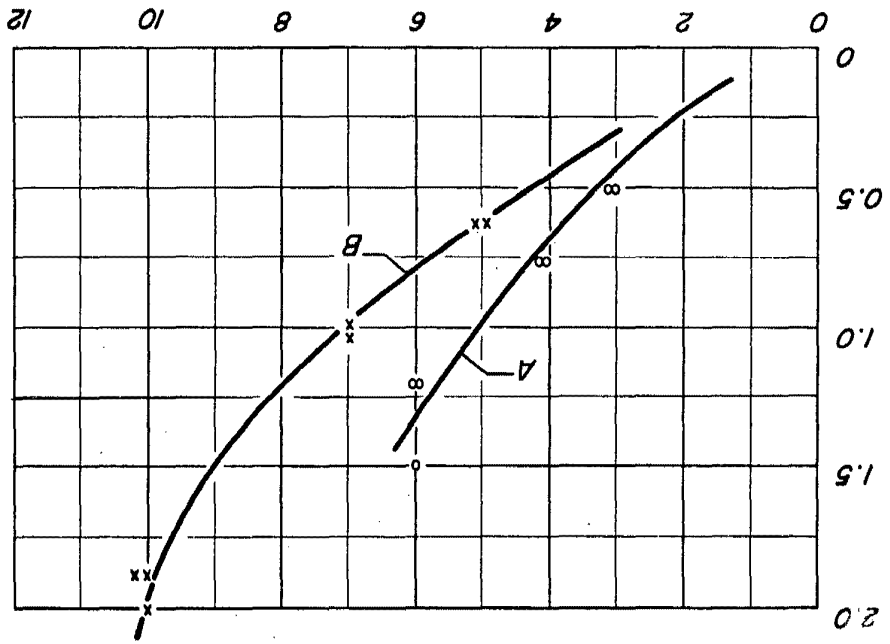


Figura 2

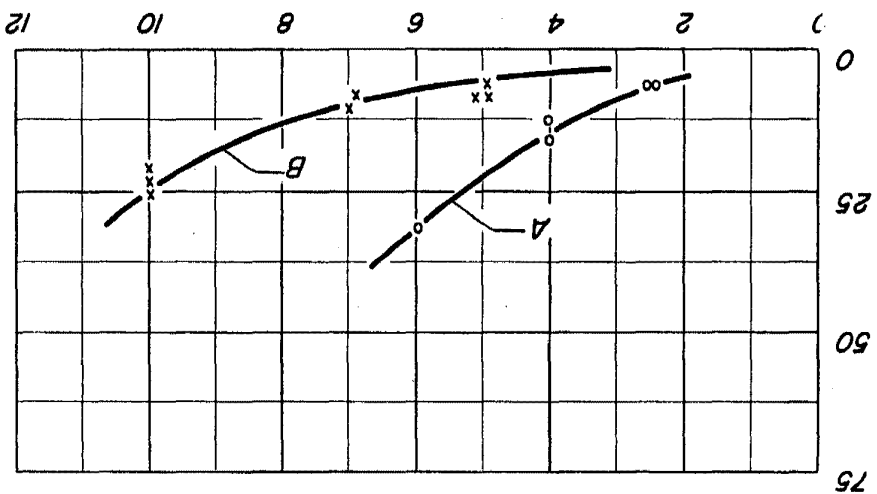


Figura 1

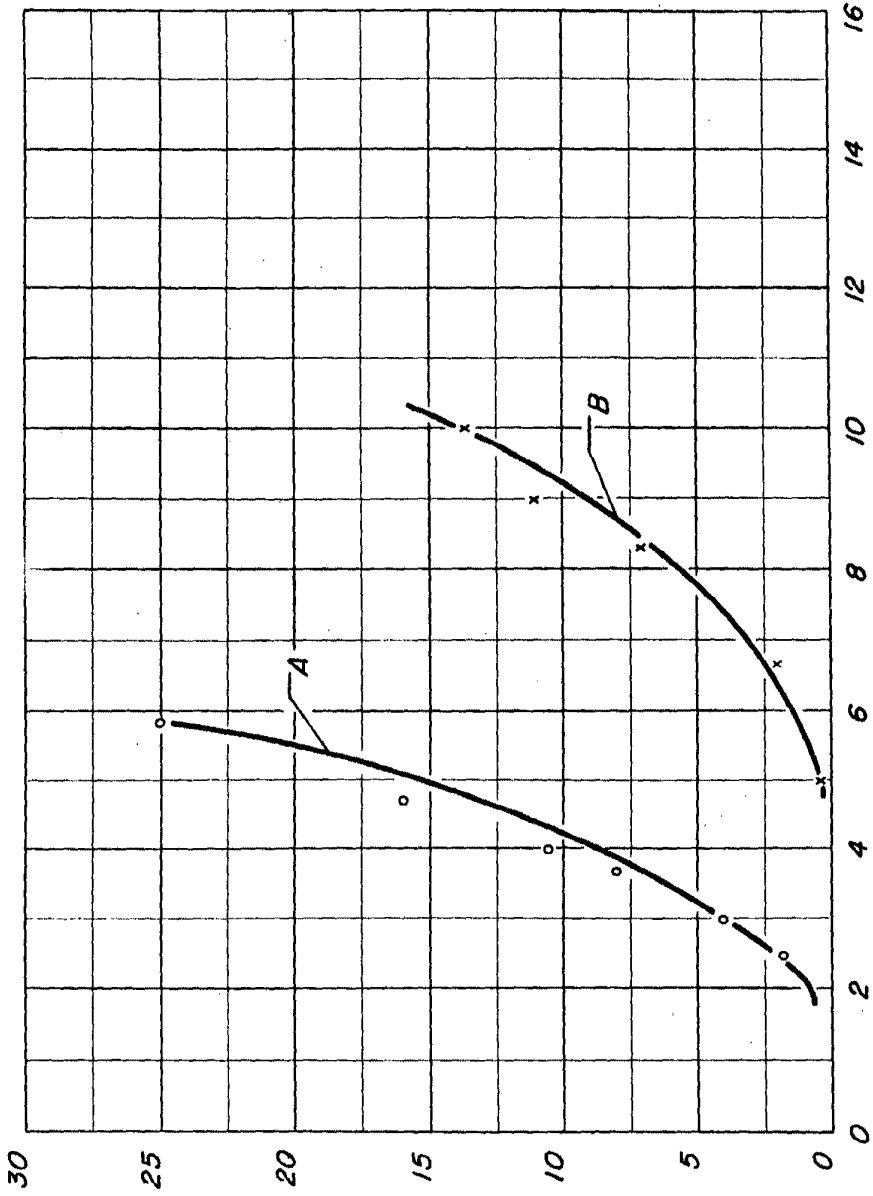
261152



281152



Figura 3



*[Handwritten signature]*

281152

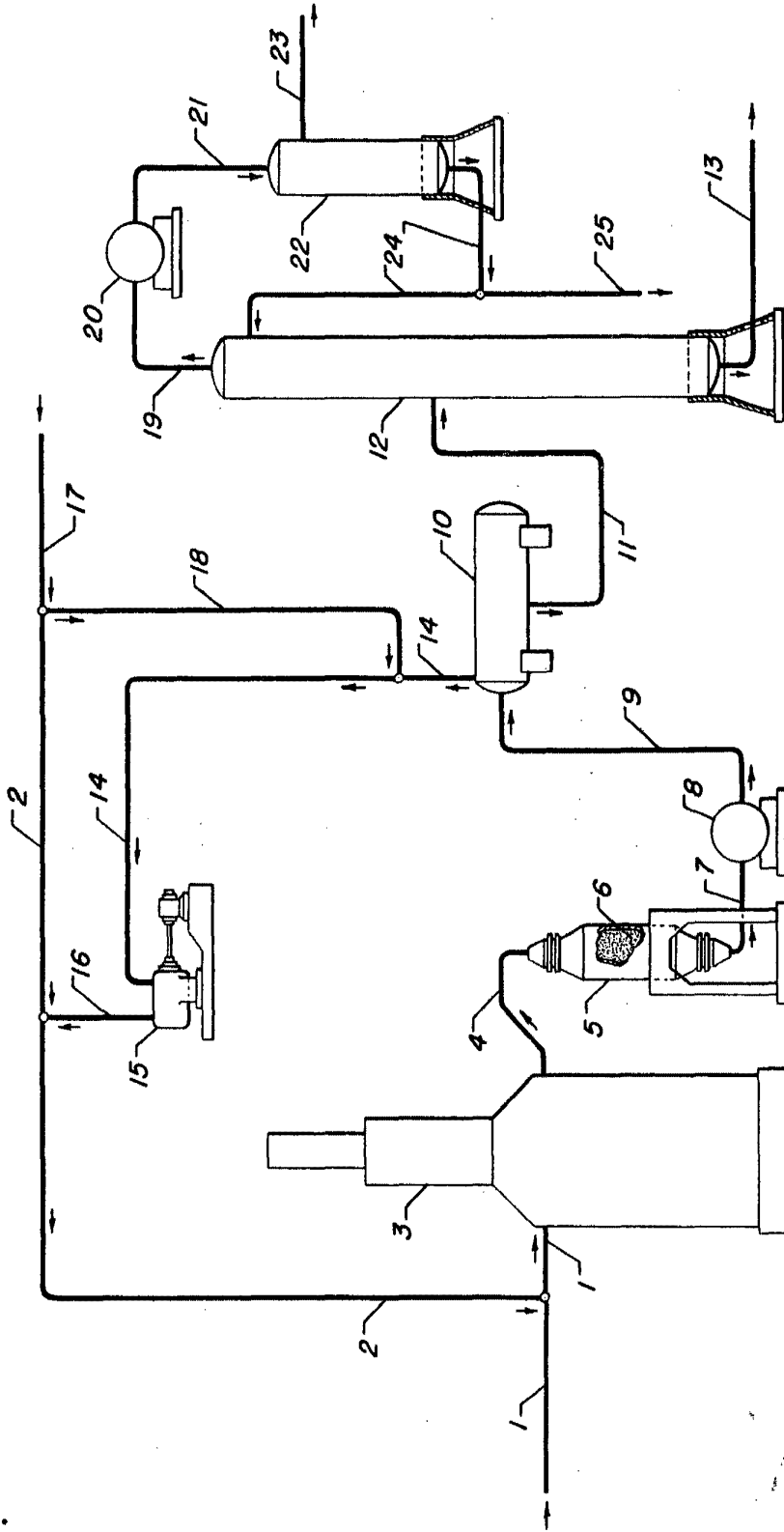


Figura 4

*Handwritten signature or initials.*