



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 11 de Noviembre de 1.966, con el nº. 333.291

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

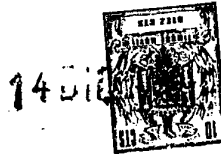
a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad -
norteamericana, establecida en 7 th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:
"METODO DE PUESTA EN MARCHA, PARA SU USO EN UN PROCEDIMIENTO
DE HIDRODESULFURACION MUY SEVERO".

La presente invención se refiere a un procedimiento -
de puesta en marcha a emplear con un procedimiento para hidro-
desulfurar materiales residuales.

En general, la porción o fracción residual de aceite -
5 crudo contiene grandes cantidades de azufre. Aunque el conteni-
do real de azufre en diferentes fracciones residuales puede -
variar en cierto grado, debido a su fuente, incluso los resi -
duos de contenido de azufre relativamente bajo contienen una -
cantidad de azufre suficiente para que cualquiera de los pro -
10 ductos obtenidos a partir de tal fracción residual esté conta-



minado con azufre, hasta el punto de que sea comercialmente -
indeseable. Aunque es sabido que se puede eliminar una cierta
cantidad de azufre de fracciones hidrocarbonadas, por proce -
dimientos específicamente dirigidos a la eliminación de azufre,
5 tal como por hidrodeshulfuración, y que también se eliminan de -
las fracciones hidrocarbonadas ciertas cantidades de azufre en -
otros procedimientos de tratamiento con hidrógeno, tal como el
hidrocraqueo, la técnica está confrontada con problemas pecu -
liares cuando se intenta la aplicación de tales procedimien -
10 tos conocidos al tratamiento de fracciones residuales. Así, -
cuando se hidrocraquea una fracción residual, igual que con -
otras fracciones que son hidrocraqueadas, el principal efecto -
del procedimiento es la escisión de enlaces carbono-carbono. -
Por tanto, el resultado global es una reducción sustancial del
15 intervalo de ebullición del material tratado, produciéndose -
grandes cantidades de lo que en muchos casos son materiales -
indeseados de bajo punto de ebullición. Además, la gran can -
tidad de productos asfálticos de un residuo provoca una rá -
pida coquización y desactivación del catalizador. Cuando se -
20 intenta emplear un procedimiento de hidrodeshulfuración cargan -
do una fracción residual de gran contenido de azufre, general -
mente es necesario trabajar bajo condiciones que son eficaces -
para eliminar solo aproximadamente la mitad del azufre presente
en la carga, para proporcionar una vida del catalizador comer -
25 cialmente factible. La razón de ello es que si se emplean cua -
lesquier condiciones de hidrodeshulfuración que no sean las más
suaves, la gran cantidad de componentes asfálticos presentes -
en un material residual provocan una formación extremadamente -
rápida de coque sobre el catalizador, desactivando así al ca -
30 talizador en un corto período de tiempo. Así, hasta ahora no -



se ha considerado factible el empleo de condiciones muy se -
veras en la hidrodeshulfuración de un material residual, de -
bido a la extremadamente corta vida del catalizador que re -
sulta, y el empleo de condiciones relativamente suaves en la -
5 hidrodeshulfuración de un material residual no efectúa la eli -
minación de una cantidad de azufre suficiente para proporcio -
nar productos del bajo contenido de azufre deseado.

La invención comprende un método de puesta en mar -
cha, a emplear en un procedimiento muy severo para la hidro -
10 desulfuración de un material residual, procedimiento que pro -
porciona una vida perfeccionada del catalizador. El procedi -
miento muy severo de hidrodeshulfuración con el que se emplea -
el método de puesta en marcha es uno en el que el material -
de carga está compuesto sustancialmente por materiales hidro -
15 carbonados residuales, que hierven por encima de aproximada -
mente 482° C, y que contiene una cantidad sustancial de ma -
teriales asfálticos. Así, el material de carga podría ser uno
que tenga un punto de ebullición inicial, o del 5%. algo me -
nor de 482°C, tal como, por ejemplo, aproximadamente 316 o -
20 343°C, con tal de que una proporción sustancial, por ejemplo,
aproximadamente de 40 o 50%. en volumen, de sus componentes -
hidrocarbonados hierva por encima de aproximadamente 482°C. -
Una ilustración de tal material de carga es un material hidro -
carbonado que tenga un punto de ebullición del 50%. aproxima -
25 damente igual a 482°C, y que contenga materiales asfálticos. -
El catalizador empleado en el procedimiento de hidrodeshulfu -
ración comprende un componente metalífero de hidrogenación, -
compuesto con un vehículo adecuado, donde el componente metalí -
30 fero de hidrogenación está en forma sustancialmente sulfurada -



1411

5 durante la mayor parte del procedimiento de hidrodesulfuración. El procedimiento de hidrodesulfuración se efectúa bajo condiciones muy severas, de forma que se elimina al menos -
aproximadamente el 70%, y preferiblemente aproximadamente el
10 75 u 80%, del azufre contenido en el material de alimenta -
ción hidrocarbonado residual, y que hay un consumo de hidró -
geno de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 pesos molecula -
res de hidrógeno por peso atómico de azufre eliminado. La tem -
peratura empleada en el procedimiento de hidrodesulfuración -
puede estar comprendida en un intervalo de hasta aproxima -
mente 454°C; sin embargo, preferiblemente, la temperatura em -
pleada no es mayor de aproximadamente 427°C.

15 El método de puesta en marcha de la invención com -
prende poner inicialmente en contacto un hidrocarburo, sus -
tancialmente exento de materiales asfálticos, con hidrógeno, -
en presencia del catalizador (un componente metalífero de -
hidrogenación, soportado en un vehículo de alúmina), a tempe -
ratura de aproximadamente 121 a aproximadamente 260°C, prefe -
riblemente de 149 a aproximadamente 204°C, con una presión -
20 parcial de hidrógeno de aproximadamente 52,5 a aproximadamen -
te 350 kg/cm². manom., y a una velocidad espacial de aproxi -
madamente 0,1 a aproximadamente 10,0 volúmenes del hidrocar -
buro exento de materiales asfálticos, por hora y por volumen -
de catalizador, y aumentar después gradualmente la temperatu -
25 ra hasta el intervalo de aproximadamente 316 a aproximadamen -
te 371°C. Esta puesta en contacto del hidrocarburo exento de -
materiales asfálticos se continúa durante un período de al -
menos aproximadamente 8 horas, tras lo cual se interrumpe la -
30 puesta en contacto del hidrocarburo exento de materiales as -



fálticos, y se comienza la puesta en contacto del hidrocarburo residual que contiene materiales asfálticos. La puesta en contacto del hidrocarburo residual que contiene materiales asfálticos, durante el procedimiento de hidrodesulfuración, se efectúa sustancialmente a la misma presión y velocidad espacial empleadas durante la puesta en contacto del hidrocarburo exento de materiales asfálticos, en el método de puesta en marcha.

El hidrocarburo exento de materiales asfálticos empleado en el método de puesta en marcha de la invención puede ser cualquier material o fracción hidrocarbonada que esté sustancialmente exento de materiales asfálticos. Entre tales materiales se incluyen, por ejemplo, los residuos de propano desasfaltados, los destilados a vacío que hierven hasta aproximadamente 593°C, y, en general, las fracciones hidrocarbonadas que hierven en el intervalo del gasoil, o por debajo del mismo, es decir, que hierven por debajo de aproximadamente 454°C. Los materiales exentos de materiales asfálticos correspondientes a este último tipo pueden ser, por ejemplo, una fracción de gasolina, nafta, aceite de hornos o gas-oil, o una mezcla de estas fracciones. Sin embargo, se prefiere emplear una fracción de gas-oil que hierva a de aproximadamente 316 a aproximadamente 454°C. El hidrocarburo exento de materiales asfálticos puede contener también una cantidad sustancial de azufre, por ejemplo tanto como aproximadamente 3 o 4% en peso. Se ha hallado que generalmente es ventajoso efectuar la puesta en contacto inicial entre el material exento de materiales asfálticos y un catalizador en el que el componente metalífero de hidrogenación esté en un estado sustancialmente no sulfurado, tal como, por ejemplo, en estado par-



cialmente sulfurado o en estado de óxido, y conteniendo azufre el material exento de materiales asfálticos, con lo que se efectúa in situ la sulfuración del catalizador. El azufre de este material puede estar en forma de compuestos de azufre que existen de forma natural en el aceite crudo del que se obtuvo la fracción, o el azufre puede estar en forma de azufre extraño, que se haya añadido al hidrocarburo exento de materiales asfálticos, tal como, por ejemplo, en forma de sulfuros orgánicos o mercaptanos.

Dentro de los amplios intervalos de condiciones de operación con que se puede trabajar, antes indicados, se ha hallado que es ventajoso hacer funcionar el método de puesta en marcha de la invención empleado una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 105 a aproximadamente 210 kg/cm² manom., y una velocidad espacial de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5,0. También se ha hallado que es ventajoso aumentar la temperatura, en el método de puesta en marcha de la invención, a velocidad menor de aproximadamente 56°C. por hora. Preferiblemente, se emplea una velocidad de aumento de temperatura menor de aproximadamente 28°C. por hora, pero mayor de aproximadamente 6°C. por hora. Aunque, como se ha mencionado antes, la temperatura se puede aumentar durante el método de puesta en marcha hasta aproximadamente 371°C, se prefiere obtener en el método de puesta en marcha una temperatura máxima comprendida entre aproximadamente 316 y aproximadamente 343°C.

Según un método preferido de funcionamiento del método de puesta en marcha, se ha hallado que se pueden obtener ventajas adicionales en el transcurso del subsiguiente procedi-



miento de hidrodesulfuración muy severa, si la temperatura -
del catalizador, después de haberse puesto en contacto con -
el material exento de materiales asfálticos, y de haberse ele-
vado hasta un valor de aproximadamente 316 a 371°C, se reduce-
5 luego hasta el intervalo de aproximadamente 204 a aproxima-
mente 232°C, después de interrumpir el contacto del hidrocar-
buro exento de materiales asfálticos, y antes de iniciar el -
contacto del hidrocarburo residual que contiene materiales as-
fálticos, cargado en el procedimiento de hidrodesulfuración.

10 El hidrocarburo que contiene azufre y residuos que -
se ha de someter al procedimiento de hidrodesulfuración, puede-
contener de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 o 6% en peso -
de azufre, y generalmente contendrá al menos aproximadamente 50%
en volumen de los componentes residuales más difíciles de vapo-
15 rizar, que hierven por encima de aproximadamente 482°C. Los ma-
teriales hidrocarbonados de esta naturaleza tienen generalmente -
una densidad API menor de aproximadamente 15°. Estos materiales
también contienen por lo general aproximadamente 10% en volumen,
o más, de asfaltenos que son insolubles en n-pentano.

20 Se ha hallado que cuando el método de puesta en mar-
cha de la invención, tal como se ha descrito antes en términos-
generales, se emplea con un procedimiento de hidrodesulfuración
muy severo, se obtiene en el procedimiento de hidrodesulfuración
una vida del catalizador sustancialmente perfeccionada, y el -
25 propio procedimiento de hidrodesulfuración se puede efectuar de
forma más eficaz para cumplir sus fines. Por tanto, el método -
de puesta en marcha de la invención permite iniciar el procedi-
miento de hidrodesulfuración a una temperatura significativa -
menor que la que se requeriría en caso contrario. Así, el pro-
30 cedimiento de hidrodesulfuración para el tratamiento de un -



residuo concreto que contiene azufre y materiales asfálticos, -
para obtener un producto que tenga un contenido reducido espe-
cífico de azufre, se puede comenzar a una temperatura inferior,
por ejemplo de 6 a 28°C más baja, si se ha empleado el presente
5 método de puesta en marcha, a diferencia de la temperatura ini-
cial requerida para la hidrosulfuración del mismo material de -
alimentación hasta el mismo nivel específico de azufre, cuando no
se ha empleado el método de puesta en marcha de la invención. -
También se ha hallado que cuando se emplea el método de puesta en
10 marcha de la invención, la cantidad de coque depositado sobre -
el catalizador, en cualquier período específico de tiempo, es -
sustancialmente menor que el coque depositado sobre el cataliza-
dor durante un período de tiempo comparable, cuando se opera en-
ausencia del método de puesta en marcha de la invención. Se ha -
15 hallado además que el empleo del método de puesta en marcha de -
la invención parece permitir que la operación del subsiguiente -
procedimiento de hidrosulfuración se efectúe de una forma tal -
que es más selectivo para la desulfuración, a diferencia de la -
eliminación de metales. Esto procede no solo una operación más -
20 eficaz del procedimiento, para el fin a que se destina, sino que
también reduce la cantidad de metal depositado sobre el cataliza-
dor, reforzando así la vida del catalizador. Se cree que la redu-
cida deposición de metales sobre el catalizador no solo reduce -
el enmascaramiento de puntos activos sobre el catalizador, mante-
25 niendo así la actividad del catalizador, sino que también contri-
buye en cierto grado a la reducida deposición de carbono sobre el
catalizador. Junto con este reducido nivel de coque en el catali-
zador, existe una velocidad reducida de envejecimiento, es decir,
es menor el aumento de temperatura requerido, necesario para -
30 mantener un nivel deseado de desulfuración, o nivel deseado de -
azufre en el producto.



Para ilustrar la invención con más detalle, se hace -
referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

5 En este ejemplo se efectuó una primera experiencia de -
hidrodesulfuración, empleando el método de puesta en marcha de
la invención. En la siguiente Tabla I se indican los datos -
de inspección del gas-oil empleado durante el método de puesta
en marcha, y del material residual desulfurado en el procedi -
10 miento de hidrodesulfuración.

TABLA I.

| | <u>Gas-oil</u> | <u>Material residual</u> |
|---|----------------|--------------------------|
| 15 Densidad, ° API. | 27,2 | 14,5 |
| Azufre, % en peso | 2,54 | 4,22 |
| Residuo de carbono, % en peso | 0,11 | 8,9 |
| Viscosidad, SUS 210 | 39,5 | 240 |
| Asfaltenos (insolubles en - n-pentano), % en peso, | - | 9,3 |
| 20 Destilación ASTM, °C.: | | |
| 5% | 341 | 367 |
| 10 | 359 | 387 |
| 30 | 381 | 444 |
| 50 | 398 | 519 |
| 25 70 | 415 | - |
| 90 | 442 | - |
| Punto final. | 472 | - |

El catalizador empleado comprendía 0,5% de NI, 1,0% de Co y
30 8,1% de MO, soportado sobre alúmina. Este catalizador se puso ini-



cialmente en contacto con el gas oil, a una temperatura de aproximadamente 149°C , con una presión parcial de hidrógeno de 140 kg/cm^2 . manom., y a una velocidad espacial horaria de líquido -
igual a 1,1. La temperatura se aumentó gradualmente a velocidad -
5 media de aproximadamente 14°C . por hora, hasta que se alcanzó -
una temperatura de 343°C . Luego se mantuvo esta temperatura du -
rante un período de aproximadamente 12 horas, mientras se conti -
nuaba el contacto del gas oil y el catalizador. En este punto -
se interrumpió la carga de gas oil, y entonces se cargó al reac -
10 tor el material residual, y la temperatura de operación se elevó
gradualmente a 377°C . Se analizó el contenido de azufre del pro -
ducto del procedimiento de hidrosulfuración, y se aumentó gra -
dualmente la temperatura, para mantener en el producto un nivel -
de azufre de aproximadamente 1%, o menos. Después de 12 días de -
15 operación, la temperatura que se estaba empleando era de 393°C , -
y el contenido de azufre en el producto de más de 343°C . era igual
a 0,97%. Después de 20 días de operación, la temperatura que se -
estaba empleando era de 396°C , y el contenido de azufre en el pro -
ducto de más de 344°C . era igual a 1,00%. El consumo de hidrógeno -
20 durante este período fué igual a $10,9 \text{ m}^3 \text{ N}$ por 100 litros de car -
ga, lo que equivale a aproximadamente 4,8 pesos moleculares de -
hidrógeno por peso atómico de azufre eliminado.

En una experiencia independiente, en la que no se em -
pleó el método de puesta en marcha de la invención, un material -
25 residual similar al antes descrito se puso inmediatamente en con -
tacto con un catalizador presulfurado de níquel-cobalto-molibdeno
en alúmina, empleando una presión parcial de hidrógeno igual a -
 $87,5 \text{ kg/cm}^2$, y una velocidad espacial igual a 1,0. Al cabo del -
12.º día de operación, esta experiencia requirió una temperatura -
30 de 404°C . para proporcionar un producto de más de 343°C que tenía



un contenido de azufre igual a 1,12%.

Tabla 2

| | <u>Sin método de puesta en marcha</u> | | <u>Con método de puesta en marcha</u> | |
|---------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 5 | <u>S en el producto,</u> <u>% en peso</u> | <u>Temperatura,</u> <u>°C.</u> | <u>S en el producto,</u> <u>% en peso</u> | <u>Temperatura,</u> <u>°C.</u> |
| 12 días | 0,97 & | 404 | 0,97 | 393 |
| 20 días | - | - | 1,00 | 396 |

& Valor corregido.

10

Los datos de la anterior Tabla 2 demuestran claramente que al -
cabo de 12 días de operación, la temperatura requerida para pro-
porcionar el mismo contenido de azufre en la fracción de más de -
343°C, cuando se emplea el método de puesta en marcha de la in -
vención, es 11°C. menor que cuando se opera sin este método de -
15 puesta en marcha. Por datos previamente obtenidos, se ha estable-
cido que, para una velocidad media de envejecimiento de 0,6°C por
día, cuando se trabaja en el intervalo de 410 a 427°C, con una -
presión parcial de hidrógeno de 140 kg/cm², la capacidad de ope -
rar a una temperatura 11°C más baja que la que se requeriría en -
20 caso contrario, debido a emplear el método de puesta en marcha -
de la invención, proporciona una vida aumentada del catalizador,-
y una extensión de 20 días en la vida del ciclo.

25

El hecho de que esta misma extensión de 20 días y del -
ciclo de vida no se puede obtener simplemente continuando la ope-
ración hasta que se alcance una temperatura de 438°C, en vez de -
427°C, puede verse por los datos expuestos en la Tabla 3, en la que
se ilustra el cambio de distribución de producto obtenido con tal-
aumento.

30



TABLA 3

| | <u>Producto a 427°C.</u> | <u>Producto a 438°C.</u> |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 5 | | |
| C ₂ y más ligeros, % en peso | 0,8 | 1,2 |
| C ₃ , % en volumen ... | 0,8 | 1,2 |
| Gasolina, % en volumen. | 5 | 9 |
| Aceite de hornos, % en volumen | 12 | 16 |
| Residuo, % en volumen. | 84 | 77 |

10 Las distribuciones de productos indicadas en la anterior -
 Tabla 3 demuestran que la continuación de la operación en el in-
 tervalo de temperaturas mayores de 427°C, es eficaz para provocar
 un aumento sustancial del hidrocraqueo no deseado. Ello puede -
 verse por el aumento global de materiales que hierven en el in -
 tervalo del aceite de hornos, y más bajo.

15

Ejemplo 2

En este ejemplo se hace una comparación entre dos expe -
 riencias de hidrodeshulfuración, en las que el material a desulfu-
 rar es el mismo material residual empleado en el Ejemplo 1, y el
 20 catalizador es un catalizador presulfurado de níquel-cobalto-molib-
 deho sobre alúmina, en el que los metales están presentes en las -
 mismas cantidades descritas en el Ejemplo 1. En una de las expe -
 riencias de desulfuración de este ejemplo, se emplea el método de
 puesta en marcha de la invención, usando un gas oil desulfurado, -
 25 sustancialmente igual que el descrito en el Ejemplo 1, pero que -
 tenía un contenido de azufre reducido. La otra experiencia de este
 ejemplo se efectuó sin los beneficios del método de puesta en mar-
 cha de la invención. Ambas experiencias se efectúan con una pre -
 sión parcial de hidrógeno de aproximadamente 140 kg/cm². manom., -
 30 y con una velocidad espacial de aproximadamente 1,25. Al 20º día -



de operación, la experiencia efectuada sin este método de puesta
en marcha requiere una temperatura de aproximadamente 407°C para
proporcionar un producto de más de 343°C que tiene un contenido -
de azufre del 1% o menos. Por otra parte, la experiencia que se -
5 efectuó con el método de puesta en marcha de la invención requie-
re una temperatura de solo aproximadamente 402°C al 20º día, para-
proporcionar el mismo producto de bajo contenido de azufre. Por -
tanto, se verá que el método de puesta en marcha de la invención -
se puede efectuar empleando un gas oil de bajo contenido de azufre,
10 o sustancialmente exento de azufre, cuando se ha de emplear un -
catalizador presulfurado, y que se obtienen resultados ventajosos.
También se observará que las ventajas obtenidas cuando se emplea -
un catalizador presulfurado en el método de puesta en marcha de -
la invención quedan algo disminuídas cuando se comparan con los -
15 resultados obtenidos cuando se emplea un catalizador sustancial -
mente no sulfurado y se sulfura el catalizador in situ, en el mé-
todo de puesta en marcha de la invención, empleando un gas oil -
que contiene azufre, como se ilustró en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3.

20 En este ejemplo se emplearon dos residuos de vacío, -
que tenían un punto del 50% mayor que aproximadamente 510°C, y que
tenían tendencias similares a la coquización, en dos procedimien -
tos independientes de hidrodeshulfuración, ambos con una presión -
parcial de hidrógeno de 140 kg/cm². manom. En uno de estos proce -
25 dimientos de hidrodeshulfuración se empleó el método de puesta en -
marcha de la invención, mientras que en el otro no se empleó. En -
la experiencia efectuada sin emplear el método de puesta en marcha
de la invención, el carbono sobre el catalizador fué el 23% en pe -
so, al cabo de 10 días de operación. En el procedimiento de hidro -
30 desulfuración efectuado con el método de puesta en marcha de la -



invención, el carbono sobre el catalizador fué tan solo de 15,5% al cabo de 39 días de operación. Por tanto, se verá claramente - que el catalizador empleado en experiencia de hidrosulfuración que comenzó con el método de puesta en marcha de la invención, -
5 contenía sustancialmente menos carbono que el catalizador empleado en el procedimiento de hidrosulfuración que se hizo funcionar en ausencia del método de puesta en marcha de la invención. - Además, esta reducida cantidad de carbono en el catalizador sería significativa por sí sola, pero también se observará que esta re -
10 ducida cantidad de carbono sobre el catalizador se observó después de un período de operación casi cuatro veces más largo que el del catalizador que tiene el mayor contenido de carbono.

Ejemplo 4.

15 En este ejemplo se efectuó una experiencia de hidrosulfuración empleando el método de puesta en marcha de la invención. El gas oil empleado durante el método de puesta en marcha, - y el material residual cargado al procedimiento de hidrosulfuración, así como el catalizador empleado, fueron los mismos empleados
20 dos en el Ejemplo 1. Entre las condiciones empleadas se incluye una velocidad espacial de 1,1, una presión parcial de hidrógeno igual a 140 kg/cm². manom., y una velocidad de alimentación de hidrógeno igual a 89 m³N de hidrógeno por 100 litros de hidrocarburo. Por datos previamente obtenidos, se determinó que sería necesaria
25 una temperatura inicial de aproximadamente 399°C, para efectuar la desulfuración de este material residual bajo las condiciones antes mencionadas, empleando un catalizador presulfurado, para obtener un producto que contuviese 1% en peso de azufre, o menos. El catalizador se puso inicialmente en contacto con el gas oil.
30 a una temperatura de aproximadamente 149°C. Después se aumentó gra-



dualmente la temperatura hasta 338°C, durante un período de 12 -
horas. Luego se mantuvo la temperatura a 338°C durante un período
de adición de 12 horas, tiempo durante el que se continuó la -
puesta en contacto con el gas oil. Luego se interrumpió la pue-
5 ta en contacto con el gas oil, y se comenzó la puesta en contac-
to con el material residual, momento en el que se aumentó la -
temperatura a 337°C durante un período de aproximadamente 14 horas.
Durante las 16 horas siguientes, se aumentó ligeramente la tempe -
ratura, de manera que se proporcionase una temperatura media de -
10 378°C, momento en el que se obtuvo un producto que contenía menos-
de 1% de azufre. A medida que se continuó la experiencia, se ana -
lizó el contenido de azufre en el producto, y la temperatura se -
aumentó de la forma necesaria para mantener a aproximadamente 1%,
o menos, el nivel de azufre en el producto. Al cabo de 28 días -
15 de operación, la temperatura requerida para producir un producto
que contenía 1% de azufre, o menos, fué menor de 399°C. Por tanto,
se verá que el método de puesta en marcha de la invención permí -
tió el funcionamiento con el grado de desulfuración deseado duran-
te un período de 28 días, sin emplear una temperatura tan alta como
20 la que habría sido inicialmente necesaria en ausencia del método -
de puesta en marcha. Durante este período de 28 días, el consumo -
medio de hidrógeno fué igual a 4,8 pesos moleculares de hidrógeno
por peso atómico de azufre eliminado.

Esta experiencia de hidrodeshulfuración se continuó -
25 más allá del 28º día de operación, y en el 40º día de operación-
solo se requirió una temperatura de 402°C para proporcionar un -
producto que tenía el contenido deseado de azufre, del 1% o menos.

Ejemplo 5

30 Siguiendo el método de puesta en marcha de la inven-

14 DIC. 1965

5 ción, sustancialmente según se ha descrito, en los Ejemplos anteriores, se pone inicialmente en contacto con el catalizador un material hidrocarbonado exento de materiales asfálticos, a una temperatura de aproximadamente 121°C. Luego se aumenta la temperatura durante un período de aproximadamente 8 a 12 horas, hasta que se alcanza una temperatura comprendida aproximadamente entre 316 y 371°C. La puesta en contacto del catalizador con el material exento de materiales asfálticos se continúa durante de 8 a 10 12 horas adicionales, tras el cual período de tiempo se interrumpe la puesta en contacto con el material exento de materiales asfálticos. Luego se reduce la temperatura del catalizador hasta el intervalo de aproximadamente 204 a aproximadamente 232°C. Esto se puede efectuar de una variedad de formas, tal como, por ejemplo, 15 interrumpiendo el paso de cualquier material calentado al lecho catalítico, o cargando un gas inerte frío en el lecho catalítico. Después, la puesta en contacto del hidrocarburo residual que contiene material asfáltico con el catalizador se comienza a esta temperatura inferior. Se analiza el contenido de azufre en el efluente del reactor, y se aumenta la temperatura por encima del 20 intervalo de 204 a 232°C, a velocidad suficiente para mantener en contenido de azufre en el efluente aproximadamente a 1% en peso, o menos. Se requiere un período comprendido entre aproximadamente 2 días y aproximadamente 10 días, o incluso más, antes de que haya alcanzado el nivel de aproximadamente 371°C que, por lo demás, 25 se emplea en el método de puesta en marcha de la invención, la temperatura que se está empleando para mantener aproximadamente a 1%, o menos, el nivel de azufre en el efluente. Por tanto, se verá que el empleo de esta realización preferida de la invención es eficaz para aumentar más, en un período de 2 a 10 días, 30



o incluso más largo, la vida del catalizador, además de y por encima del aumento inesperado obtenido según el método de puesta en marcha de la invención, cuando no se reduce la temperatura del lecho catalítico después de la puesta en contacto con el material exento de materiales asfálticos, y antes de la puesta en contacto con el material residual que contiene residuos asfálticos.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de Noviembre de 1.965, bajo el número 507.571, 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:

1). Método de puesta en marcha, para su uso en un procedimiento de hidrosulfuración muy severo, el cual procedimiento comprende hidrosulfurar una alimentación hidrocarbonada que contiene residuo, compuesta sustancialmente por hidrocarburos que hierven por encima de aproximadamente 482°C, y que contiene una cantidad sustancial de materiales asfálticos, utilizando un catalizador que comprende un componente metalífero de hidrogenación, compuesto con un soporte, estando los componentes metalíferos de hidrogenación sustancialmente en forma sulfurada durante la mayor parte del procedimiento de hidrosulfuración, efectuándose el procedimiento de hidrosulfuración de tal forma que se elimine al menos aproximadamente el 70% del azufre contenido en la alimentación hidrocar -



bonada residual, con un consumo de hidrógeno por peso atómico -
de azufre eliminado, y a una temperatura hasta de aproximadamen-
te 454°C, caracterizado dicho método de puesta en marcha por po -
ner inicialmente en contacto un hidrocarburo, sustancialmente exen-
5 to de materiales asfálticos, con hidrógeno, en presencia del cata-
lizador que comprende un componente metalífero de hidrogenación -
compuesto con un soporte, a una temperatura de aproximadamente -
121 a aproximadamente 260°C, con una presión parcial de hidróge-
no de aproximadamente 52,5 a aproximadamente 350 kg/cm², y a una -
10 velocidad espacial de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 -
volúmenes de hidrocarburo exento de materiales asfálticos por hora
y por volumen de catalizador; aumentar gradualmente la temperatu-
ra, hasta que se alcanza una temperatura comprendida entre apro -
ximadamente 316 y aproximadamente 371°C; interrumpir en contacto-
15 del hidrocarburo exento de materiales asfálticos; e iniciar el -
contacto del hidrocarburo residual que contiene materiales asfál-
ticos, sustancialmente a la misma presión y velocidad espacial -
empleadas durante el contacto del hidrocarburo exento de materia-
les asfálticos.

20 2). Método según la reivindicación 1, caracterizado por-
que el hidrocarburo exento de materiales asfálticos hierve en el -
intervalo de aproximadamente 316 a aproximadamente 454°C, la pre -
sión parcial de hidrógeno es de aproximadamente 105 a aproximada -
mente 210 kg/cm², la velocidad espacial es de aproximadamente 0,5
25 a aproximadamente 5,0 volúmenes de hidrocarburo por hora por vo -
lumen de catalizador, la temperatura se aumenta a velocidad menor
de aproximadamente 56°C por hora, durante el método de puesta en -
marcha, hasta que se alcanza una temperatura comprendida entre - -
aproximadamente 316 y aproximadamente 343°C.

30 3). Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado



porque el hidrocarburo exento de materiales asfálticos contiene hasta aproximadamente 4% en peso de azufre.

5 4). Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la temperatura del catalizador se reduce hasta el intervalo de aproximadamente 204 a aproximadamente 232°C, después de interrumpir el contacto del hidrocarburo exento de materiales asfálticos, y antes de iniciar el contacto del hidrocarburo residual que contiene materiales asfálticos.

10 5). Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura comprendida entre aproximadamente 316 y aproximadamente 371°C se mantiene durante un período de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 horas, antes de interrumpir el contacto del hidrocarburo exento de materiales asfálticos.

15 6). Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es alúmina.

20 7). Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente metalífero de hidrogenación está sustancialmente sin sulfurar cuando se pone inicialmente en contacto con el hidrocarburo exento de materiales asfálticos, y el hidrocarburo exento de materiales asfálticos contiene hasta aproximadamente 4% en peso de azufre.

25 8). Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el hidrocarburo que contiene residuo comprende al menos 40% en volumen de hidrocarburos que hierven por encima de aproximadamente 482°C, y aproximadamente 10% en volumen de asfaltenos insolubles en n-pentano, y contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso de azufre.



9). Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el procedimiento de hidrodesulfuración se efectúa de forma que se elimine al menos el 80% del azufre contenido en el hidrocarburo residual.

5 10). Método de puesta en marcha, para su uso en un procedimiento de hidrodesulfuración muy severo.

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

10 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 DIC. 1966

P.A.

Alberto de Ezákur
Por defecto