

P.- 35.627

Case 1175



342216

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~XXXXXXXXXXXX~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESULFURACION DE ACEITE  
CRUDO DE PETROLEO " (Clase Internacional C10g)

=====



La invención descrita en la presente Memoria -  
es adaptable a un procedimiento para la desulfuración de  
crudos de petróleo. Más específicamente, la presente in-  
vención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo  
5 una reducción en el contenido de azufre de los productos  
de cola de la torre de destilación a presión atmosférica,  
de los productos de cola de la torre de vacío, del resi-  
duo de petróleo crudo, de los crudos de destilación prima-  
ria (separación de las cabezas), de los crudos extraídos  
10 de las tierras bituminosas, todos los cuales son denomina-  
dos en ocasiones "aceites negros" o petróleos crudos, y  
comprenden una cantidad importante de material asfalténi-  
co.

Los crudos petrolíferos, particularmente los -  
15 aceites pesados extraídos de las tierras bituminosas, y  
los crudos de primera destilación o reducidos, contienen  
compuestos sulfurosos de alto peso molecular en cantidades  
excesivamente grandes. Además, estos crudos o aceites ne-  
gros, contienen cantidades excesivas de compuestos de ni-  
20 trógeno, de complejos órgano-metálicos de alto peso mole-  
cular que constan principalmente de níquel y vanadio, y  
material asfalténico. Generalmente se encuentra que éste  
último está formando parte de complejos con el azufre, o  
unido al mismo, y, en cierto grado, con sustancias conta-  
25 minantes organo-metálicas. La utilización de estos aceites  
negros altamente contaminados como fuente de productos hi-  
drocarbonados líquidos más valiosos es imposible a menos  
que sea drásticamente reducido el contenido de azufre y de  
asfaleno, y esta reducción no se consigue fácilmente por  
30 medio de las técnicas catalíticas que implican un tratamien-



to catalítico.

El procedimiento comprendido por la presente -  
invención se refiere particularmente a la desulfuración  
catalítica de crudos petrolíferos convirtiendo simultánea-  
5 mente aproximadamente el 50,0% del material asfáltico  
originalmente presente. Los ejemplos específicos de los  
aceites crudos a los que es adaptable de un modo único  
el procedimiento de la presente invención, incluyen un  
crudo agrío de Wyoming de amplio intervalo de ebullición  
10 con una densidad  $\rho_{API}$  a 15,6°C, de 23,2, y que contiene  
2,8% en peso de azufre y aproximadamente 8,3% en peso de  
asfaltenos insolubles. Un aceite negro más difícil es un  
producto de cola de torre de vacío con una densidad de  
7,1  $\rho_{API}$  a 15,6°C, y que contiene 4,05% en peso de azufre  
15 y 23,7% en peso de asfaltenos. Un crudo del Oriente Medio,  
de Kuwait de destilación primaria, con una densidad de -  
11,0  $\rho_{API}$  a 15,6°C, y que contiene 10,1% en peso de asfal-  
tenos y 5,20% en peso de azufre, sufrirá, aplicando la pre-  
sente invención, una reducción del 50,0% de los asfalte-  
20 nos y una reducción de más del 80,0% en la concentración  
de azufre. Estos resultados han sido considerados hasta  
ahora virtualmente imposibles de alcanzar, desde un punto  
de vista factible económicamente, utilizando la técnica -  
de tratamiento catalítico generalmente preferida. La difi-  
25 cultad principal reside en la falta de estabilidad frente  
al azufre del compuesto catalítico empleado, y se deriva  
fundamentalmente de la presencia del material asfáltico.  
Este material asfáltico comprende sustancias precursoras  
de coque, de alto peso molecular, no destilables e in-  
30 solubles en el crudo, que pueden estar formando complejos



con nitrógeno, metales y especialmente azufre. Se encuentra generalmente que el material asfáltico está dispersado coloidalmente en el petróleo bruto, y, cuando se somete a la acción del calor, por ejemplo en un procedimiento de destilación a vacío, tiene tendencia a flocular y polimerizarse, con lo que se hace extremadamente difícil su conversión en productos insolubles en el crudo más valiosos. Así pues, en los productos de cola pesados procedentes de una columna de destilación a vacío de un petróleo bruto o crudo, los asfaltenos polimerizados se encuentran en forma de material sólido útil solamente como asfalto para carreteras, o en forma de un combustible de calidad extremadamente baja cuando se diluye con hidrocarburos destilados tales como el queroseno, gas oil ligero, etc.

La necesidad de la separación de las sustancias contaminantes anteriores es muy conocida para los expertos en los procedimientos y técnicas del refinado de petróleo. Hasta ahora, en el campo del refinado hidrogenante se han propuesto dos sistemas: hidrogenación en fase líquida y craqueamiento hidrogenante en fase de vapor. En el primer tipo de procedimiento, el crudo se hace pasar hacia arriba en fase líquida, y en mezcla con hidrógeno, a un lecho fijo o suspensión de catalizador subdividido; aunque quizás es efectivo para separar al menos una parte de los complejos organo-metálicos solubles en el crudo, este tipo de procedimiento es relativamente inefectivo con respecto a los asfaltenos insolubles en el crudo que están dispersos coloidalmente en el material, con la consecuencia de que es remota la posibilidad de llevar a cabo un

30.8.67



contacto simultáneo entre la partícula de catalizador y la molécula asfáltica. Además, como la zona de la reacción de hidrogenación se mantiene generalmente a una temperatura elevada, de al menos aproximadamente 500°C, la retención de asfaltenos no convertidos, en suspensión en un aceite en fase líquida libre durante un período de tiempo prolongado, dará como resultado la floculación, haciendo sustancialmente más difícil su conversión. La velocidad de difusión de los asfaltenos insolubles en el crudo es sustancialmente inferior a la de las moléculas disueltas del mismo tamaño molecular; por esta razón se han considerado virtualmente eliminados los procedimientos catalíticos de lecho fijo, en los que el crudo y el hidrógeno se hacen pasar a través del catalizador. Los asfaltenos, que ni son volátiles ni están disueltos en el crudo, son incapaces de moverse hacia los puntos catalíticamente activos, y estos últimos son, obviamente, inamovibles. Además, la eficiencia del contacto de hidrógeno con crudo obtenible burbujeando hidrógeno a través de una masa líquida grande es relativamente baja. Por otro lado, el craqueado hidrogenante en fase de vapor es llevado a cabo, o bien con un sistema de lecho fijo o de lecho consumido a temperaturas sustancialmente superiores a aproximadamente 509°C; aún cuando esta técnica suprime en cierto grado los inconvenientes de la hidrogenación en fase líquida, no es adecuada para tratar crudo y fracciones hidrocarbonadas pesadas a causa de la no volatilidad de los asfaltenos, que favorece una alta producción de coque y de material carbonoso, con el resultado de que el compuesto catalítico sufre una desactivación relativamente rápida; esto



requiere un equipo de regeneración de catalizador de alta capacidad para llevar a cabo el procedimiento de una forma continua.

5 El craqueado selectivo de un material de alimentación de hidrocarburos pesados de amplio intervalo de -  
 ebullición no se consigue fácilmente; se producen cantidades excesivas de gases ligeros a expensas del producto hidrocarbonado normalmente líquido más valioso; es inevitable una cantidad mínima de producción de gasolina craqueada, y este resultado no es deseable cuando el objeto es hacer máxima la producción de destilados medios y pesados, tales como el combustible para motores de chorro, aceite diesel, aceites para calderas, y gas oil.

15 Estas dificultades que se refieren a la conversión de material asfáltico, se hacen más acusadas, y muestran un efecto más adverso, con respecto a la desulfuración del petróleo crudo. Como se indica más adelante -  
 con mayor detalle, la utilización de la presente invención evita estas dificultades de una forma que hace factible económicamente la desulfuración del petróleo bruto.

20 El objeto principal de esta invención es proporcionar un procedimiento de desulfuración catalítica del petróleo crudo económicamente factible, en el que el compuesto catalítico muestra un grado de estabilidad desusadamente elevado. Por medio del procedimiento de la presente invención se obtiene un producto de petróleo crudo que contiene menos del 20,0% en peso del azufre originalmente presente en el crudo, y simultáneamente se hace disminuir el contenido en material asfáltico en al menos un 50,0%.

30  
 30.8.67

Por lo tanto, en una realización amplia, la -



5 presente invención comprende un procedimiento para la -  
desulfuración de crudo petrolífero, que comprende mezclar  
dicho petróleo bruto con agua e hidrógeno, y hacer reac-  
cionar la mezcla resultante, en contacto con un compuesto  
catalítico, en condiciones desulfurantes.

10 Una realización más específica se refiere a un  
procedimiento para llevar a cabo la desulfuración de un  
petróleo crudo que contiene asfalteno con desde aproxima-  
damente 2,0% hasta aproximadamente 30,0% en peso de agua,  
15 haciendo reaccionar la mezcla resultante con hidrógeno en  
contacto con un compuesto catalítico de silicio, y en con-  
diciones desulfurantes que incluyen una temperatura infe-  
rior a aproximadamente 426°C, una presión en el intervalo  
de desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 175 kg/  
20 cm<sup>2</sup> manométricos, y a una velocidad espacial horaria de  
líquido de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente  
2,0, estando presente dicho hidrógeno en una proporción -  
inferior a aproximadamente 1.800 litros en condiciones -  
normales/l. de dicho petróleo crudo, y recuperando dicho  
petróleo crudo con un contenido reducido de azufre y que  
contiene una menor cantidad de asfaltenos.

25 La expresión "condiciones desulfurantes" quiere  
decir aquellas condiciones de trabajo de temperatura, pre-  
sión, velocidad espacial horaria de líquido y concentra-  
ción de hidrógeno, a las que los compuestos de azufre son  
convertidos en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno, en -  
presencia de agua añadida al material de alimentación en  
una proporción de desde aproximadamente 2,0% hasta aproxi-  
madamente 30,0% en peso. Como observarán fácilmente los  
30 expertos en la técnica del refinado de petróleo, las condi



5 ciones de trabajo que se indican más adelante en la Memoria son significativamente menos severas que las que se emplean corrientemente en la industria. Inmediatamente se comprenderán las claras ventajas económicas, además -  
de las inherentes a la desusada estabilidad del catalizador.

Así, se pretende que las condiciones de desulfuración incluyan temperaturas superiores a la temperatura crítica del agua, con un límite superior de aproximadamente 426°C, y presiones manométricas en el intervalo de desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 175 -  
kg/cm<sup>2</sup>. En las condiciones anteriores, el petróleo crudo es mezclado inicialmente con agua en una proporción de -  
desde aproximadamente 2,0% hasta aproximadamente 30,0%  
15 en peso, e hidrógeno en una proporción de menos de aproximadamente 1.800 l. en condiciones normales/l. El hidrógeno es mezclado con el crudo por medio de un reciclo con  
compresión a la presión de trabajo seleccionada, y preferiblemente en una proporción de desde aproximadamente 540  
20 hasta aproximadamente 1080 litros en condiciones normales/litro (LCN/l). El petróleo crudo atraviesa el catalizador a una velocidad espacial horaria de líquido (definida como volumen de material de alimentación de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador dispuesto en la  
zona de reacción) de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2,0. Aunque el procedimiento de la presente invención puede efectuarse de una forma discontinua, se presta fácilmente a un tratamiento continuo en un recipiente cerrado, a través del cual se hace pasar la mezcla  
25 de material de alimentación de hidrocarburo, hidrógeno y

30.8.67



agua. Cuando se lleva a cabo en forma de un procedimiento continuo, se prefiere particularmente introducir la mezcla en el recipiente de tal modo que ésta atraviesa el recipiente en circulación descendente. El interior del re-  
5 recipiente puede ser construido de cualquier manera adecuada capaz de proporcionar el íntimo contacto requerido entre el material de alimentación líquido y la mezcla gaseosa. En muchos casos puede ser deseable proveer a la zona de reacción de un lecho compactado de material inerte,  
10 tal como partículas de granito, porcelana, silletas de Berl, arena, torneaduras de aluminio u otros metales, etc.

Como las reacciones que se llevan a cabo en la zona de la reacción de desulfuración son fundamentalmente exotérmicas, la temperatura de entrada, o aquella a la -  
15 que son calentados el crudo, el agua y el hidrógeno, es inferior a la temperatura media del lecho de partículas de catalizador colocadas en el interior de la zona de - reacción. Así, la mezcla es calentada hasta un grado tal que la máxima temperatura del catalizador es inferior a  
20 aproximadamente 426°C. En un ejemplo específico que se expone más adelante, la temperatura de entrada del lecho de catalizador era de 385°C, mientras que la temperatura de salida era de 400°C. En estas condiciones de trabajo, el craqueado térmico es inhibido y evitado en tal grado  
25 que la pérdida de producto hidrocarbonado líquido en forma de material de desecho gaseoso, incluyendo óxidos de carbono e hidrocarburos parafínicos ligeros, es disminuída significativamente, así como la deposición de coque y otros materiales hidrocarbonados pesados. Como se ha ex-  
30 puesto anteriormente, el hidrógeno se utiliza en mezcla



con el material de alimentación, preferiblemente en una proporción de desde aproximadamente 540 hasta aproximadamente 1080 litros en condiciones normales/litro. La corriente gaseosa que contiene hidrógeno, a la que se denomina algunas veces en la Memoria "hidrógeno de recicló", ya que es reciclada convenientemente por el exterior de la zona de refinado hidrogenante, cumple varias funciones distintas: actúa como agente hidrogenante, como vehículo para el calor, y particularmente como un medio para extraer material convertido del compuesto catalítico, creando así aún más puntos catalíticamente activos disponibles para el material de alimentación de hidrocarburo entrante no convertido. Como se lleva a cabo algo de hidrogenación, habrá un consumo neto de hidrógeno; para suplementarlo, se añade hidrógeno al sistema a partir de cualquier fuente exterior adecuada.

El total del efluente de producto procedente de la zona de reacción se hace pasar a un separador adecuado, a partir del cual se recuperan los hidrocarburos normalmente líquidos, mientras que la fase gaseosa rica en hidrógeno se hace volver a la zona de reacción en mezcla con hidrógeno exterior adicional que se requiere para reponer y compensar el consumo neto de hidrógeno, que puede variar desde aproximadamente 36 hasta aproximadamente 360 litros en condiciones normales/litro de material de alimentación líquido, dependiendo la cantidad exacta de las características del material de alimentación. La corriente gaseosa de recicló rica en hidrógeno puede ser tratada por cualquier medio adecuado con el fin de efectuar la separación del amoníaco y el sulfuro de hidrógeno

30.8.67



resultantes de la conversión de los compuestos de nitrógeno y de azufre. Además, el producto hidrocarbonado normalmente líquido, separado del separador, puede ser introducido en una columna de destilación o fraccionamiento, o ser tratado adecuadamente de otro modo con el fin de separar los hidrocarburos normalmente gaseosos disueltos, que incluyen metano, etano y propano, sulfuro de hidrógeno y amoníaco.

El compuesto catalítico dispuesto en el interior de la zona de reacción puede caracterizarse por comprender un componente metálico que tiene actividad de hidrogenación, componente que está mezclado con un material de soporte de óxido inorgánico refractario, bien de origen natural o sintético. No se considera que la composición exacta y el método de preparar el material de soporte es una característica esencial y limitativa de la presente invención, aunque generalmente se prefiere un soporte silíceo, como por ejemplo un 88,0% de alúmina y un 12,0% de sílice. Los componentes metálicos adecuados que tienen actividad de hidrogenación son los seleccionados del grupo que consta de los metales de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica, como se indica en el Sistema Periódico de los Elementos, Fisher Scientific Company (1953). Así pues, el compuesto catalítico puede comprender uno o más componentes metálicos del grupo de molibdeno, wolframio, cromo, hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, iridio, osmio, rodio, rutenio, y sus mezclas. La concentración del componente, o componentes metálicos catalíticamente activos depende fundamentalmente del metal particular, así como de las características del material de alimentación.



Los componentes metálicos del Grupo VI-B, por ejemplo, están presentes preferiblemente en una proporción en el intervalo de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 20,0% en peso; los metales del grupo del hierro, en una proporción en el intervalo de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 10,0% en peso, mientras que los metales del grupo del platino están presentes preferiblemente en una proporción en el intervalo de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% en peso, todas las cuales están calculadas como si los componentes existieran en el compuesto catalítico en forma de metal elemental.

El material de soporte de óxido inorgánico refractario puede comprender alúmina, sílice, zirconio, magnesia, titania, óxido de boro, estronciana, hafnia, y mezclas de dos o más, incluyendo sílice-alúmina, sílice-zirconia, sílice-magnesia, sílice-titania, alúmina-zirconia, alúmina-magnesia, alúmina-titania, magnesia-zirconia, titania-zirconia, magnesia-titania, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia, sílice-alúmina-titania, sílice-magnesia-zirconia, sílice-alúmina-óxido de boro, etc. Se prefiere utilizar un material de soporte que contiene al menos una parte de sílice, y preferiblemente un compuesto de alúmina y sílice, estando la alúmina en la proporción mayor.

El ejemplo siguiente se da para ilustrar la invención, y para exponer la inesperada efectividad de la misma en la desulfuración de una fracción de petróleo crudo. No se pretende limitar la invención al método particular empleado, a las concentraciones de material, al material de alimentación particular y/o a las condiciones



específicas de trabajo utilizadas al presentar este ejemplo.

EJEMPLO:

5 El catalizador empleado en este ejemplo contenía 2,0% de níquel (en peso) y 16,0% en peso de molibdeno (como si existiera en forma de sus elementos), mezclados con un material de soporte de 88,0% de alúmina y 12,0 de sílice. El catalizador fué dispuesto en la zona de reacción en una cantidad de 150 cc, de modo tal que una velocidad de alimentación del material crudo de 150 ml/h. era  
10 equivalente a una velocidad espacial horaria de líquido de 1,0. El petróleo crudo era un crudo de Kuwait, del Oriente Medio, de destilación primaria, que contenía 5,2% en peso de azufre, y con una densidad de 11,0° API a 15,6°C. Un análisis del material de alimentación indicó que el  
15 10,0% en peso consistía en un material asfálténico insoluble en el crudo.

Hasta ahora, un procedimiento comercialmente aceptable para desulfurar este crudo, con el fin de mejorar el valor del mismo, hubiera requerido temperaturas de  
20 al menos aproximadamente 500°C, presiones tan altas como 210 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y concentraciones de hidrógeno mayores de 1800 LCN/l. (litros en condiciones normales/litro). En estas condiciones de temperatura y presión, el  
25 compuesto catalítico sufre rápidamente una desactivación como resultado de su inestabilidad frente al azufre, que se deriva de la inclusión de los asfaltenos en el aceite negro. A pesar del relativamente alto caudal de hidrógeno, y de que en muchas instalaciones propuestas de unidades de desulfuración de crudos se recomienda que la propor-

30



ción de hidrógeno sea tan alta como 18.000 LCN/l., el -  
compuesto catalítico pierde sus puntos activos, y se hace  
necesario recurrir a frecuentes y complicadas técnicas de  
regeneración.

5                   Según el concepto de la presente invención en  
la que se añade agua al petróleo bruto en una proporción  
de 2,0% a 30,0% en peso, se alcanza una posibilidad econó-  
mica de trabajo desde un punto de vista comercial a pre-  
siones de aproximadamente 175 kg/cm<sup>2</sup> manométricos e infe-  
10                   riores, a temperaturas de 426°C e inferiores, y, de un  
modo más sorprendente, a caudales de hidrógeno inferiores  
a 1.800 LCN/l. Como se indicó más adelante en la Memoria,  
se consiguió estabilidad frente al azufre con una propor-  
ción de hidrógeno tan baja como 900 LCN/l. La utilización  
15                   de agua en estas proporciones comparativamente excesivas  
parece mejorar la velocidad de difusión de hidrógeno a -  
través de la fase líquida situada sobre el catalizador,  
que es aumentada como resultado de las características de  
reducida viscosidad y tensión superficial de la fase lí-  
20                   quida. Así pues, se reduce notablemente la dificultad de  
suministrar hidrógeno a los puntos activos del cataliza-  
dor, se aumenta sustancialmente la actividad catalítica,  
y se observa un mayor grado de actividad del catalizador.  
Adicionalmente, y como se comprenderá fácilmente, otras  
25                   ventajas residen en las consideraciones económicas inhe-  
rentes a una inferior severidad en las condiciones de tra-  
bajo, así como a una menor circulación de hidrógeno.

El crudo de Kuwait sometido a destilación prima-  
ria anteriormente descrito fué mezclado con 15,0% en peso  
30                   de agua y con hidrógeno en circulación en una proporción



de 900 LCN/l. de petróleo bruto. La velocidad de alimentación del crudo era de 150 ml./h., o una velocidad espacial horaria de líquido de 1,0. El control de la temperatura se hizo de tal modo que la temperatura de entrada del lecho de catalizador era de 385°C, que dió como resultado una temperatura de salida del lecho de catalizador de 400°C. La presión de trabajo fué mantenida a 105 kg/cm<sup>2</sup> manométricos por medio de recicló de hidrógeno a presión.

Se llevó a cabo una serie de períodos de ensayo, siendo cada período de ensayo de una duración de ocho horas. Se hicieron análisis del producto hidrocarbonado líquido, después de la separación de una fase gaseosa rica en hidrógeno y la separación de agua, para una mezcla de compuesto de cada período de ensayo. Durante los primeros 34 períodos de ensayo, o 272 horas, el producto líquido dió una densidad media en °API de aproximadamente 17,6 a 15,6°C, 5,1% en peso de asfaltenos no destilables, y aproximadamente 1,52% en peso de azufre (separación de 71,7%). Los resultados de tres de los últimos períodos se muestran en la Tabla I siguiente:

TABLA I

Período N°	<u>28</u>	<u>31</u>	<u>34</u>
Densidad, °API a 15,6°C	17,4	17,4	17,9
% en peso de asfaltenos	5,2	5,3	4,9
% en peso de azufre	1,49	1,54	1,54

Durante los tres períodos siguientes, la velocidad de alimentación del crudo fué variada para disminuir la velocidad espacial a 0,67 (100 ml./h.). En la Tabla II se muestran los resultados de períodos de ensayo represen



tativos después de este único cambio en las condiciones -  
de trabajo.

TABLA II:

Período N°	<u>37</u>	<u>40</u>	<u>43</u>
5      Densidad, $\rho_{API}$ a 15,6°C	18,7	18,6	18,9
% en peso de asfaltenos	4,28	4,20	4,17
% en peso de azufre	1,18	1,21	1,15

Al finalizar el período 43, el catalizador había estado  
en trabajo continuo durante 344 horas, y la eliminación  
10 de azufre era de aproximadamente 77,9%. También es inte-  
resante el hecho de que los asfaltenos insolubles en el  
crudo habían sido reducidos en más de 50,0%.

Para los tres períodos siguientes, la presión  
de trabajo fué aumentada hasta 140 kg/cm<sup>2</sup> manométricos,  
15 permaneciendo iguales todas las demás condiciones. En la  
Tabla III siguiente se exponen también los valores de pe-  
ríodos de ensayo representativos.

TABLA III:

Período N°	<u>46</u>	<u>52</u>	<u>55</u>
20      Densidad, $\rho_{API}$ a 15,6°C	19,6	--	19,9
% en peso de asfaltenos	3,67	3,22	3,27
% en peso de azufre	0,92	0,93	0,93

Después de 55 períodos, ó 440 horas de trabajo,  
el catalizador continuaba separando más del 80,0% del azu-  
25 fre, 67,5% de los asfaltenos insolubles en el crudo, y -  
estaba produciendo un efluente hidrocarbonado líquido que

30.8.67



tenía una densidad de casi 20,0 °API a 15,6°C. En el momento de escribir esta Memoria, el catalizador continúa en servicio en estas condiciones de trabajo, y parece estar produciendo resultados comparables.

5                   La Memoria descriptiva y el ejemplo precedentes exponen claramente el medio por el cual se efectúa el procedimiento de desulfuración de petróleo crudo de la presente invención, e indican las ventajas que su utilización aporta. La calidad del producto es tal que el

10 material de densidad 20,0°API puede encontrar empleo inmediato como combustible en muchas zonas, especialmente en el Lejano Oriente y en Europa. El producto puede ser fraccionado selectivamente para un tratamiento adicional subsiguiente; se puede considerar también como un excelente

15 material de alimentación para unidad de coquización.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 24 de Junio de 1.966, bajo el número 560.068, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

#### 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:

25

**342216**



1.- Un procedimiento para la desulfuración de  
aceite crudo petrolífero, que comprende mezclar dicho -  
crudo con agua e hidrógeno, y hacer reaccionar la mezcla  
resultante, en contacto con un compuesto catalítico, en  
5 condiciones de desulfuración.

2.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, caracterizado además porque dicho crudo es mezclado  
con desde aproximadamente 2,0% hasta aproximadamente 30,0%  
en peso de agua.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, caracterizado además porque dichas condiciones de de-  
sulfuración incluyen una presión en el intervalo de desde  
aproximadamente 70 hasta aproximadamente 175 kg/cm<sup>2</sup> mano-  
métricos, y una temperatura máxima del catalizador infe-  
rior a aproximadamente 426°C.

15 4.- Un procedimiento para la desulfuración de  
un petróleo crudo que contiene asfaltenos, que comprende  
mezclar dicho crudo con desde aproximadamente 2,0% hasta  
aproximadamente 30,0% en peso de agua, hacer reaccionar  
20 la mezcla resultante con hidrógeno en contacto con un -  
compuesto catalítico silíceo y en condiciones de desulfu-  
ración, que incluyen una temperatura inferior a aproxima-  
damente 426°C, una presión en el intervalo de desde apro-  
ximadamente 70 hasta aproximadamente 175 kg/cm<sup>2</sup> manomé-  
25 tricos, y una velocidad espacial horaria de líquido de -  
desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2,0, es-  
tando presente dicho hidrógeno en una proporción de menos  
de aproximadamente 1.800 litros en condiciones normales/li-  
tro de dicho crudo, y recuperar dicho petróleo crudo de -  
30 menor contenido de azufre y que contiene una menor canti-



dad de asfaltenos.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque dicho compuesto catalítico comprende alúmina, sílice, y al menos un componente metálico seleccionado de los metales de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica, y sus compuestos.

6.- Un procedimiento para la desulfuración de aceite crudo de petróleo.

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

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

Madrid,

- 1 SEP. 1967

P. A.

Alberto de Eizabara  
Ingeniero