

354031

P.- 38.668

Case 1215

~~C~~ C106 23/04, B017 35/10, C106 49/02, B 017 23/88

**Memoria descriptiva**

F-5 AGO. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESULFURACION DE UN  
ACEITE COMBUSTIBLE RESIDUAL" (Clase Internacional  
C101)

29.7.68

- 1 -



5 Ha resultado bien conocido que los óxidos de azu-  
fre, más menores cantidades de otros compuestos sulfurados,  
se encunetran entre los principales contaminantes de la at-  
mósfera. Se ha estimado que, solamente en los Estados Uni-  
dos, se descargan por encima de aproximadamente 23 millones  
de toneladas de dióxido de azufre a la atmósfera, sobre una  
base anual. El efecto crecientemente perjudicial de los  
contaminantes sulfurados con respecto a las enfermedades  
10 cardio-respiratorias, a la irritación de los ojos y simila-  
res, ha incitado una acción legislativa bastante severa pa-  
ra reprimir la cantidad de dióxido de azufre descargado a  
la atmósfera, particularmente en zonas de densa población  
en que el problema es más agudo. Se ha admitido que la com-  
bustión de los productos de petróleo aporta una porción  
15 sustancial de los óxidos de azufre en el aire, y se ha efe-  
tuado o propuesto una legislación que se dirige particular-  
mente a la limitación de compuestos sulfurados en aceites  
combustibles residuales que han de ser quemados en zonas  
de densa población. El suministro de aceites combustibles  
20 residuales con un contenido de azufre aproximadamente bajo  
es enteramente inadecuado para satisfacer las exigencias  
de hoy día. Por lo tanto, es crecientemente importante de-  
sarrollar técnicas de desulfuración mejoradas para tratar  
los aceites combustibles residuales más accesibles y abun-  
dantes con un contenido de azufre relativamente alto. Los  
25 recientes progresos de la tecnología de desulfuración han  
incluído el desarrollo de técnicas de hidro-tratamiento y  
de catalizadores que son más selectivos y/o trabajan en con-  
diciones menos severas, para evitar el hidrocraqueo del  
30 aceite combustible residual.



El hidrotratamiento, o hidrodeshulfuración, se efectúa generalmente bajo condiciones de reacción de hidrodeshulfuración que incluyen una presión de hidrógeno impuesta desde aproximadamente 6,8 hasta aproximadamente 68,0 atmósferas manométricas. Normalmente, se carga hidrógeno de nueva aportación juntamente con hidrógeno de recirculación para proporcionar desde aproximadamente 0,178 hasta aproximadamente 2,25 m<sup>3</sup> en condiciones normales por litro (MCNL) de carga hidrocarbonada. Las condiciones de reacción de hidrodeshulfuración incluyen además una temperatura elevada, usualmente desde aproximadamente 93°C hasta aproximadamente 427°C, aunque son máximamente apropiadas temperaturas en la porción superior del margen, a saber desde aproximadamente 316°C hasta aproximadamente 427°C. También, la materia prima de alimentación que contiene azufre es tratada apropiadamente de forma general a una velocidad espacial horaria de líquido (VELL) desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 20. Los catalizadores de hidrodeshulfuración comprende preferiblemente un metal de grupo VIB, usualmente molibdeno, y un metal del grupo VIII, usualmente níquel, sobre un material de soporte de óxido inorgánico refractario, usualmente un cuerpo compuesto de alúmina y sílice.

La catálisis es un mecanismo no siempre comprendido y en muchos casos impredecible desde el punto de vista de actividad, selectividad, estabilidad y similares. Variaciones secundarias de las características físicas y/o de la composición puede proporcionar diferencias inesperadas y sustanciales de eficacia o de utilidad en conexión con una reacción de conversión particular. Se ha descubier



1-3 AS

to ahora que el catalizador de hidrodeshulfuración antes mencionado, modificado para comprender ciertas características físicas, cuyo significado no está descrito ni es evidente a partir de las enseñanzas de la técnica anterior, proporciona un catalizador sustancialmente mejorado con respecto a la actividad, la selectividad y la estabilidad, que hacen al catalizador adaptado de forma única en su género para la desulfuración de aceites combustibles residuales.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es el de crear un procedimiento mejorado para la hidrodeshulfuración de aceites combustibles residuales. Un objeto más específico consiste en presentar un catalizador mejorado particularmente adaptado para la hidrodeshulfuración de aceites combustibles residuales.

Correspondientemente, el presente invento crea un catalizador de hidrodeshulfuración mejorado que comprende al menos un metal seleccionado del grupo VIB y del grupo VIII, compuesto con alúmina y sílice, y que tiene una proporción en peso de alúmina a sílice desde aproximadamente 1,5 a 1 hasta aproximadamente 9 a 1, estando caracterizado dicho catalizador mejorado por un volumen medio de poros dentro de un margen desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup> por gramo, y un diámetro medio de poros dentro de un margen desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 100 Angstroms, un área de superficie dentro de un margen desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 250 m<sup>2</sup> por gramo, y una densidad aparente dentro de un margen desde aproximadamente 0,625 hasta aproximadamente 0,875 gramos por cm<sup>3</sup>.



Otra característica del presente invento proporciona un procedimiento mejorado para la hidrodesulfuración de un aceite combustible residual, en que dicho aceite combustible es cargado a una zona de reacción de hidrodesulfuración en mezcla con un gas que contiene hidrógeno, y en que una fase normalmente gaseosa que contiene compuestos sulfurados, y una fase de producto de aceite combustible residual sustancialmente exenta de compuestos sulfurados, son separadas desde el fluido saliente resultante del reactor; y en que la mejora está caracterizada por la utilización de un catalizador en dicha zona de reacción que comprende al menos un metal seleccionado del grupo VIB y del grupo VIII compuesto con alúmina y sílice, que tiene una proporción en peso de alúmina a sílice desde aproximadamente 1,5 a 1 hasta aproximadamente 9 a 1, y un volumen medio de poros dentro de un margen desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup> por gramo, un diámetro medio de poros dentro de un margen desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 100 Angstroms, un área de superficie dentro de un margen desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 250 m<sup>2</sup> por gramo, y una densidad aparente dentro de un margen desde aproximadamente 0,625 hasta aproximadamente 0,875 gramos por cm<sup>3</sup>.

La frase "aceite combustible residual" se pretende que incluya el residuo producido separando fracciones ligeras desde petróleo crudo, también conocidas como aceite asfáltico, asfalto líquido, petróleo crudo, colas de petróleo, residuo, crudo reducido residual y aceite combustible para calderas, que tienen típicamente un margen de destilación por encima de aproximadamente 343°C.



El catalizador de hidrodesulfuración de este invento está caracterizado por un volumen medio de poros desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup> por gramo, un diámetro medio de poros desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 100 Angstroms, un área de superficie desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 250 m<sup>2</sup> por gramo, y una densidad aparente desde aproximadamente 0,625 hasta aproximadamente 0,875 gramos por cm<sup>3</sup>. Preferiblemente, el catalizador comprende un diámetro medio de poros desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90 Angstroms y una densidad aparente desde aproximadamente 0,65 hasta aproximadamente 0,85 g por cm<sup>3</sup>. El catalizador puede ser preparado para realizar las propiedades físicas deseadas, de cualquier manera convencional o conveniente por otras razones. Un método de preparación preferido, que proporciona un medio conveniente de desarrollar las deseadas características físicas, se refiere a la gelificación conjunta de un sol de alúmina y un sol de sílice para formar partículas de gel esféricas utilizando el bien conocido método de la gota de aceite. Así, un sol de alúmina, preparado apropiadamente dirigiendo gránulos de aluminio en solución acuosa de ácido clorhídrico, es mezclado con un sol de sílice, preparado apropiadamente por la acidificación de vidrio soluble según se practica comunmente, y la mezcla de soles es dispersada en forma de gotitas en un baño de aceite caliente, con lo que se verifica la gelificación con la formación de partículas esferoidales. En este tipo de trabajo, la sílice es coagulada térmicamente, siendo la alúmina coagulada químicamente utilizando amoniaco como agente de neutralización o de coagulación. Usualmente, el amonia-



co es proporcionado por un precursor de amoniaco que es incluido en el sol. El precursor de amoniaco es con la mayor frecuencia urea, hexametenotetramina, o mezclas de las mismas, aunque se pueden emplear otros materiales débilmente básicos que son sustancialmente estables a las temperaturas normales, pero que son hidrolizables para formar amoniaco con temperaturas crecientes. Solamente una fracción del precursor de amoniaco es hidrolizada o descompuesta durante el periodo relativamente corto en el que tiene lugar la gelificación inicial. Durante el subsiguiente procedimiento de envejecimiento, el precursor residual retenido en las partículas de gel esferoidales continúa hidrolizándose y efectúa una polimerización adicional de la sílice y la alúmina, con lo que se establecen las características de poros del material. Las partículas de alúmina y sílice son envejecidas, usualmente durante un periodo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 24 horas, a una temperatura previamente determinada, usualmente desde aproximadamente 49°C hasta aproximadamente 104°C, y con un valor de pH previamente determinado. El tiempo de envejecimiento puede ser reducido sustancialmente utilizando técnicas de envejecimiento a presión. Sin embargo, con proporciones de alúmina a sílice dentro del margen superior, el envejecimiento a presión tiende a disminuir las densidades aparentes.

Tal como se ha indicado previamente, el método precedente proporciona un medio conveniente de desarrollar las características físicas deseadas del catalizador. El método incluye un cierto número de variables de procedimiento que afectan a las propiedades físicas del cuerpo compues-



to de alúmina y sílice y del catalizador subsiguientemente  
preparado a partir del mismo. Sin embargo, se deberá hacer  
observar que una variable del procedimiento particular no  
será necesariamente tan eficaz para producir un resultado  
5 deseado con una proporción de alúmina a sílice que con o-  
tra. Generalmente, la proporción de alúmina a cloruro del  
sol de alúmina influirá sobre la densidad aparente del pro-  
ducto de alúmina y sílice y, correspondientemente, sobre  
las características de volumen de porros y diámetro de po-  
ros correspondientes. Proporciones inferiores tienden a  
10 producir mayores densidades aparentes. Otras variables del  
procedimiento que afectan a las propiedades físicas del ca-  
talizador incluyen el tiempo, la temperatura y el pH en que  
las partículas de alúmina y sílice son envejecidas. Usual-  
mente, temperaturas dentro del margen inferior, y periodos  
15 de envejecimiento más cortos tienden a producir densidades  
aparentes mayores. Las propiedades de área de superficie  
son normalmente una función de la temperatura de calcina-  
ción. Una temperatura desde aproximadamente 427°C hasta  
20 aproximadamente 816°C es apropiada. Frecuentemente, tal  
como resultará evidente con referencia a los ejemplos si-  
guientes, una ligera variación de las condiciones del pro-  
cedimiento producirá los resultados deseados. Así, mezclan-  
do el agente de neutralización con el sol de alúmina, antes  
25 de mezclar dicho sol con el sol de sílice, a diferencia de  
mezclar el agente de neutralización con un sol de alúmina  
y sílice previamente mezclado, se obtienen las deseadas pro-  
piedades de volumen de poros, de diámetro de poros y de den-  
sidad aparente. Solamente por reconocimiento de las varia-  
bles que afectan a las propiedades físicas del catalizador  
30



acabado, unido con una cuidadosa concatenación de la sucesión de etapas del tratamiento, se logra la pasmosa mejora de hidrodeshulfuración.

5 El catalizador de este invento comprende un metal del grupo VIB y el metal del grupo VIII compuesto con una base de alúmina y sílice. Así, el catalizador puede comprender cromo, molibdeno, y/o wolframio en combinación con uno o más metales del grupo VIII, es decir hierro, níquel, cobalto, platino, paladio, rutenio, rodio, osmio, e iridio.

10 Entre los metales del grupo VIB se prefiere el molibdeno. El metal del grupo VIB es empleado apropiadamente en una cantidad que constituye desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20% en peso del catalizador compuesto final. El metal del grupo VIII, que es preferiblemente níquel, es

15 apropiadamente eficaz en cantidades que constituyen desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso del catalizador compuesto final. El efecto catalítico óptimo del cuerpo compuesto de sílice y alúmina con respecto a la hidrodeshulfuración, con mínimo efecto de hidrocraqueo, se

20 logra utilizando un cuerpo compuesto de alúmina y sílice, que comprende alúmina y sílice en una proporción en peso desde aproximadamente 1,5:1 hasta aproximadamente 9:1, prefiriéndose una proporción desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 9:1.

25 El cuerpo compuesto de alúmina y sílice aquí utilizado se considera que actúa como elemento catalítico del catalizador compuesto final así como en calidad de vehículo o soporte para los componentes metálicos del mismo para dar un catalizador compuesto final con propiedades mejoradas

30 con respecto a la hidrodeshulfuración, tal como se considera



aquí.

El componente de metal del grupo VIB y del grupo VIII puede ser compuesto con el cuerpo compuesto de alúmina y sílice de cualquier manera apropiada. Por ejemplo, las partículas pueden ser impregnadas, sumergidas, suspendidas o introducidas de otra manera en una solución común que comprende un compuesto apropiado de un metal del grupo VIB y un compuesto apropiado de un metal del grupo VIII. Alternativamente, el metal del grupo VIB y el metal del grupo VIII pueden ser compuestos con la alúmina y la sílice utilizando soluciones individuales de ellos en cualquier sucesión conveniente. Compuestos apropiados de metales del grupo VIB incluyen molibdato de amonio, paramolibdato de amonio, ácido molibdico, trióxido de molibdeno, cromato de amonio, peroxicromato de amonio, acetato de cromo, cloruro cromoso, nitrato de cromo, meta-wolframato de amonio, y ácido wolfrámico. Compuestos de metales del grupo VIII que son apropiados incluyen nitrato de níquel, sulfato de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel, fluoruro de níquel, yoduro de níquel, acetato de níquel, formiato de níquel, nitrato cobaltoso, sulfato cobaltoso, fluoruro cobaltoso, fluoruro férrico, bromuro férrico, cloruro férrico, nitrato férrico, sulfato férrico, formiato férrico, acetato férrico, cloruro de platino, ácido cloroplatínico, ácido cloropaldico y cloruro de paladio.

El catalizador compuesto final, después que están presentes en el mismo todos los componentes catalíticos, es usualmente secado durante un periodo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8 horas o más en un secador con vapor de agua, y después desde aproximadamente 100°C hasta



aproximadamente 127°C en una estufa de secado, y es oxidado en una atmósfera que contiene oxígeno, tal como aire, a una temperatura desde aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 816°C durante un periodo desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 horas o más.

Los siguientes ejemplos, se presentan a título ilustrativo del catalizador y del procedimiento de este invento, y no se pretende que sean una indebida limitación del alcance generalmente amplio del invento tal como se indica en las siguientes reivindicaciones.

Ejemplo I.- 139 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de vidrio soluble que comprende 18,5% de SiO<sub>2</sub>, fue acidificada con 88 cm<sup>3</sup> de una solución al 50% de ácido clorhídrico para formar el sol de sílice, siendo la proporción de Cl/Na del mismo de aproximadamente 1,8 a 1. 857 g de un sol de alúmina, que comprendía 122 g de aluminio, fueron mezclados con 7,1 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado para dar al mismo una proporción de Al/Cl de 1,3 a 1. Acto seguido, el sol de alúmina fue tratado con hidróxido de amonio con lo que se neutralizó 14% del cloruro libre, y el sol neutralizado fue mezclado después de esto con el antedicho sol de sílice. La mezcla de soles resultante fue mezclada adicionalmente con 850 g de una solución acuosa al 18,4% en peso de hexametileno-tetramina suficiente para realizar una neutralización en exceso de 180% del cloruro libre. La mezcla de soles fue dispersada después de esto en forma de gotitas en un baño de aceite caliente (a 99°C) y fue configurada a la forma de partículas de gel esféricas. Las esferas fueron envejecidas en el baño de aceite a 99°C durante aproximadamente 18 horas y fueron envejecidas adicionalmente a



99°C durante 4 horas en 2500 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa al 3% en peso de amoniaco. Acto seguido, las esferas fueron lavadas con un total de aproximadamente 19 litros de agua que contenía 25 ml de una solución al 28% en peso de amoniaco y 15 ml de una solución al 20% en peso de nitrato de amonio. Las esferas lavadas fueron secadas acto seguido a 100°C durante 3 horas, y fueron calcinadas a 649°C durante 3 horas. Después de esto, las esferas secadas y calcinadas fueron tratadas con una solución acuosa de ácido molíbdico y nitrato de níquel en un secador rotatorio con vapor de agua. La solución acuosa fue preparada mezclando una solución acuosa de 38,5 g de solución al 85% en peso de ácido molíbdico y 23 ml de hidróxido de amonio con una solución acuosa de 13,5 g de nitrato de níquel hexahidrato y 12 ml de hidróxido de amonio, siendo diluída con agua la solución resultante hasta 170 ml. 100 g de las esferas secadas y calcinadas de alúmina y sílice (1,56 mm) fueron sumergidos en la solución impregnante, que acto seguido fue evaporada hasta sequedad. Las esferas fueron secadas durante una hora adicional a 120°C en una estufa de secado. Las esferas fueron secadas en aire a 399°C durante 1 hora y fueron calcinadas en aire a 593°C durante 1 hora. El catalizador así preparado consistía en 2% de níquel y 16% de molibdeno sobre un material de soporte de alúmina y sílice que comprendía 88% en peso de alúmina y 12% en peso de sílice. El catalizador tenía una densidad aparente de 0,615 g por cm<sup>3</sup>, un volumen medio de poros de 0,22 cm<sup>3</sup> por gramo, un diámetro medio de poros de 100 Angstroms, y un área de superficie de 88 m<sup>2</sup> por gramo. Las características de este catalizador son típicas de las encontradas en la técnica anterior.



150 cm<sup>3</sup> (92,25 g) del catalizador fueron colocados en un lecho fijo de un reactor tubular vertical. Un aceite crudo reducido residual fue cargado en el reactor a una VEHL de aproximadamente 1,0 junto con hidrógeno de recirculación cargado en este a una velocidad de aproximadamente 2,25 m<sup>3</sup> en condiciones normales de hidrógeno por litro de carga hidrocarbonada. La materia prima de carga de aceite crudo reducido residual tenía un punto de ebullición inicial de 333°C, una densidad de 0,9861 a 15,6°C, una concentración de azufre de 3,77% en peso, y contenía 6,75% en peso de asfaltenos insolubles en heptano. La materia prima de carga fue calentada previamente, entrando en el lecho de catalizador a aproximadamente 380°C y saliendo del mismo a aproximadamente 425°C. La carga del reactor pasó en flujo descendente a través del lecho de catalizador a una presión de 204 atmósferas manométricas, siendo recuperado el fluido saliente del reactor en un separador a alta presión. el hidrógeno fue tomado en la parte superior del separador, fue lavado con agua y fue recirculado al reactor. El aceite crudo reducido residual de hidrotratamiento fue recuperado desde el separador, fue cargado a un separador, y el producto separado fue recuperado. Después de 35 horas de funcionamiento, el producto de hidrotratamiento dió un análisis de 1,05% en peso de azufre, 3,1% en peso de asfaltenos insolubles en heptano, y que tenía una densidad de 0,9377 a 15,6°C.

Ejemplo II.- En este ejemplo, el catalizador fue preparado para realizar las características físicas del presente invento. En este caso, 139 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de vidrio soluble, que comprendía 18,5 % en pe-



so de  $\text{SiO}_2$ , fue acidificada con 88ml de una solución al 50% en peso de ácido clorhídrico, para formar un sol de sílice, siendo la proporción de Cl/Na del mismo de aproximadamente 1,8. 857 g de un sol de alúmina, que comprendía 122 g de aluminio, fueron mezclados con 7,1 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado para dar al mismo una proporción de Al/Cl de 1,3. El sol de alúmina fue mezclado adicionalmente con 850g de solución acuosa con una concentración de 18,4% en peso de hexametenotetramina suficiente para dar resultado una neutralización en exceso de 180% de cloruro libre. El sol de alúmina fue mezclado después de esto con el sol de sílice, y la mezcla de soles fue tratada adicionalmente sustancialmente de la misma manera que se describe en el ejemplo precedente. El catalizador así - preparado consistía en 2% de níquel y 16% de molibdeno sobre un material de soporte de alúmina y sílice que comprendía 88% en peso de alúmina y 12% de sílice. El catalizador tenía una densidad aparente de 0,70 g por cm<sup>3</sup>, un volumen medio de poros de 0,39 cm<sup>3</sup> por gramo, un diámetro medio de poros de 73 Angstroma, y un área de superficie de 214 m<sup>2</sup> por g, realizando de esta manera las características preferidas del catalizador del presente invento.

150 cm<sup>3</sup> (105,6 g ) del catalizador fueron colocados en un lecho fijo de un reactor tubular vertical, y el aceite crudo reducido residual del ejemplo I fue tratado sobre el catalizador bajo las condiciones del ejemplo I. Después de 35 horas de funcionamiento, el producto hidrotratado contenía solamente 0,28% de azufre, 4,30% de asfaltos insolubles en heptano, y tenía una densidad de 0,9176 a 15,6°C.



Ejemplo III .- Se preparó un tercer catalizador que consistía en 2% de níquel y 16% de molibdeno sobre un material de soporte de alúmina y sílice que comprendía 88% en peso de alúmina y 12% en peso de sílice.

5 El catalizador se diferenciaba del catalizador del presente invento en el hecho de que tenía una densidad aparente de 1,05 g por cm<sup>3</sup>, un volumen medio de poros de 0,26 cm<sup>3</sup> por g, un diámetro medio de poros de 51 Angstroms, y un área de superficie de 206 m<sup>2</sup> por gramo. Cuando se utilizó para tratar el aceite crudo reducido residual descrito en el Ejemplo I y bajo las condiciones del ejemplo 1, la conversión del azufre era solamente de 68% (conteniendo el producto final 1,32% de azufre) con poca conversión, si la había, de los esfaltenos insolubles en heptano. La densidad del producto hidrotratado era de 0,9340 a 15,6°C.

15 A partir del ejemplo II precedente, es evidente que el catalizador del presente invento ofrece ventajas sorprendentes y sustanciales con relación a los catalizadores de la técnica anterior de los ejemplos I y III. Mientras que los catalizadores de la técnica anterior solamente podían reducir el contenido de azufre en 72,2% y 68,0%, respectivamente, el catalizador del presente invento eliminó 92,6% del azufre presente en la materia prima de carga. En términos de cumplimiento de las normas de contaminación del aire, los resultados son incluso más impresionantes. Por ejemplo, el combustible obtenido tratando el material crudo con un catalizador de la técnica anterior contenía 3,8 y 4,7 veces la cantidad de azufre contenida en el combustible que resulta de la utilización del presente catalizador del invento. Estos resultados



están resumidos mejor por la siguiente tabla comparativa:

Tabla comparativa

	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>	Volumen medio de poros cm <sup>3</sup> /g	Diámetro medio de poros Angstroms	Area de superficie m <sup>2</sup> /g	Azufre que queda en el producto %	% de conversión de S.
Catalizador de la técnica anterior del Ejemplo I	0,615	0,22	100	88	1,05	72,2
Catalizador de la técnica anterior del Ejemplo III	1,050	0,26	51	206	1,32	68,0
Catalizador del presente invento, Ejemplo II	0,700	0,39	73	214	0,28	92,6
Margenes preferidos del presente invento.	0,625	0,3	60	150	---	---
	a 0,875	a 0,5	a 100	a 250		



16 JUN 1968

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 9 de Junio de 1967, bajo el número 644.828, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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:

10

12.- Un procedimiento para la hidrodeshidrosulfuración de un aceite combustible residual, en que dicho aceite combustible es cargado a una zona de reacción de hidrodeshidrosulfuración en mezcla con un gas que contiene hidrógeno, y en que una fase normalmente gaseosa que contiene compuestos sulfurados y una fase de producto de aceite combustible residual sustancialmente libre de compuestos sulfurados son separadas del fluido saliente resultante del reactor, caracterizado por la mejora que comprende la utilización en dicha zona de reacción de un catalizador que comprende al menos un metal seleccionado del grupo VIB compuesto con alúmina y sílice, que tiene una proporción en peso de alúmina a sílice desde aproximadamente 1,5 a 1 hasta aproximadamente 9 a 1, y un volumen medio de poros dentro de un margen desde aproximadamente 0,3 hasta aproxi-

15

20

25

13.6.69



16 J

madamente  $0,5 \text{ cm}^3$  por g., un diámetro medio de poros dentro de un margen desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 100 Angstroms, un área de superficie dentro de un margen desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 250  $\text{m}^2$  por g., y una densidad aparente dentro de un margen desde aproximadamente 0,625 hasta aproximadamente 0,875 g. por  $\text{cm}^3$ .

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque la reacción de hidrodesulfuración se conduce a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente  $93^{\circ}\text{C}$  hasta aproximadamente  $427^{\circ}\text{C}$ , a una presión dentro de un margen desde aproximadamente 6,8 hasta aproximadamente 68,0 atmósferas manométricas, y en la presencia de hidrógeno en una cantidad dentro de un margen desde aproximadamente 0,178 hasta aproximadamente  $2,25 \text{ m}^3$  en condiciones normales de hidrógeno por litro de carga hidrocarbonada.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque el metal del grupo VIB del catalizador es molibdeno y el metal del grupo VIII es níquel.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque el metal del grupo VIB está presente en una cantidad dentro de un margen desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20% en peso del cuerpo compuesto final, y el metal del grupo VIII está presente en una cantidad dentro de un margen desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso de catalizador final.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de



16 JUN

5 las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el diámetro medio de poros del catalizador está dentro de un margen desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90 Angstroms, y la densidad aparente del catalizador está dentro de un margen desde aproximadamente 0,65 hasta aproximadamente 0,85 g. por cm<sup>3</sup>.

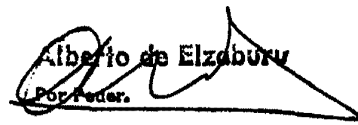
10 6<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque la proporción en peso de alúmina a sílice del catalizador está dentro de un margen desde aproximadamente 3 a 1 hasta aproximadamente 9 a 1.

7<sup>a</sup>.-- Un procedimiento para la hidrodesulfuración de un aceite combustible residual.

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

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUN 1969  
P.A.

  
Alberto de Elzaburu  
Por poder.

PSO/.

13.6.69