

381105

P - 45.160

Case 1292

C10g

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA 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 METODO PARA ACTIVAR UNA MASA DE CATALIZADOR DE
HIDROCRACKING"
(Clase Internacional C10g)

22.7.70

20 JUL



Esta invención se refiere a un método para activar un catalizador, y particularmente a un método para activar un catalizador de craqueado hidrogenante (que puede ser bien amorfo o cristalino), por un procedimiento de reducción y sulfuración que puede efectuarse en presencia de agua sin efectos perjudiciales para el catalizador de craqueo hidrogenante. Más particularmente, la invención se refiere a un método para reducir y sulfurar un catalizador de craqueo hidrogenante in situ, en una zona de craqueo hidrogenante y en presencia de una corriente de hidrocarburos líquidos, y después aumentar la temperatura del catalizador para favorecer las reacciones de craqueo hidrogenante. Este procedimiento permite que la activación, el arranque y el equilibrio estable, tengan todos lugar en la zona de reacción de craqueado hidrogenante.

Como norma general, la mayoría de los catalizadores de craqueo hidrogenante que contienen componentes metálicos impregnados o cambiados con iones se emplean en las zonas de reacción de craqueo hidrogenante en instalaciones comerciales en una forma reducida y sulfurada. Hasta ahora, los catalizadores de craqueo hidrogenante han sido reducidos y sulfurados en general antes de introducir el material de alimentación, para estabilizar el catalizador de craqueo hidrogenante. Se creía que ésto era necesario para impedir el establecimiento rápido de condiciones extremas de alta temperatura en la zona de reacción, lo que deterioraría permanentemente al catalizador.

En la preparación de catalizadores de craqueo hidrogenante en la técnica anterior, la reducción y sulfu-

22.7.70

381105



ración del catalizador de craqueo hidrogenante se hacía generalmente bajo condiciones controladas y fuera de las instalaciones del procedimiento, lo que, en la mayoría de los casos, permitía llevar a cabo la sulfuración del catalizador de craqueo hidrogenante exclusivamente en una atmósfera seca. Es más deseable reducir y sulfurar el catalizador in situ, en el dispositivo de reacción, por varias razones. La experiencia ha demostrado que es difícil depositar cantidades suficientes de azufre sobre el catalizador en instalaciones de fabricación del catalizador, porque el azufre es desprendido del catalizador durante el transporte. Esta liberación de azufre durante el transporte es extremadamente peligrosa para el personal. Por consiguiente, fuera de las instalaciones del procedimiento sólo pueden combinarse con seguridad concentraciones relativamente bajas de azufre. Sin embargo, en las instalaciones comerciales de craqueo hidrogenante, el recipiente de reacción y las distintas conducciones de alimentación y de efluente contienen una proporción de agua relativamente grande procedente de las operaciones preparatorias anteriores. Este agua, que en adelante se denomina agua "nativa", interferiría con los métodos de activación del catalizador de la técnica anterior. Para evitar la degradación del catalizador de craqueado hidrogenante por el agua nativa y el agua presente que procede de la reducción de componentes metálicos del catalizador de craqueo hidrogenante, los sistemas de la técnica anterior requerían frecuentemente que el agua fuese extraída del dispositivo de craqueo hidrogenante por medio de operaciones de secado complicadas y que exigían mucho tiempo. En al-

381105



gunos casos, se hacían pasar corrientes de purga de gas
inerte a alta temperatura a través del lecho de cataliza-
dor, para eliminar toda el agua nativa presente en el cata-
lizador y en la misma zona de reacción. La reducción se
5 efectuaba después reciclando una corriente de hidrógeno
caliente a través del sistema, al mismo tiempo que se ex-
traía el agua de reducción con desecadores. Un método al-
ternativo consistía en secar la zona de reacción con hi-
drógeno seco y caliente o una purga de gas inerte, antes
10 de sulfurar el catalizador.

Se ha comprobado ahora que empleando el método
de la presente invención, el agua nativa y el agua de re-
ducción presente durante la operación de sulfuración no
perjudican al catalizador de craqueo hidrogenante. Así
15 pues, cuando se utiliza el procedimiento de la presente
invención, no hay necesidad de secar corrientes gaseosas
de reciclaje o de secar todo el sistema en el que está con-
tenido el catalizador de craqueo hidrogenante antes de
las operaciones de reducción y sulfuración, o durante las
20 mismas.

Es un objeto de la presente invención activar
un catalizador oxidado de craqueo hidrogenante por medio
de operaciones de reducción y sulfuración que excluyen
la necesidad de extraer el agua del sistema. Otro objeto
25 del procedimiento de esta invención es poner en contacto
un catalizador de craqueo hidrogenante con una corriente
hidrocarbonada líquida mientras tienen lugar las operacio-
nes de reducción y sulfuración, para evitar los efectos
perjudiciales de la presencia del agua sobre la actividad
30 y selectividad del catalizador de craqueo hidrogenante

381105



durante las operaciones normales de craqueo hidrogenante. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento más económico y eficiente de arranque de la reacción de craqueo hidrogenante, juntamente con una
5 operación más estable de craqueo hidrogenante.

De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un método para activar una masa de catalizador craqueo hidrogenante que contiene al menos un componente metálico en una forma oxidada, que comprende:

10 (a) poner en contacto la masa de catalizador con hidrógeno en una zona de reacción, a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente -18°C a aproximadamente 177°C , y a una presión manométrica mayor de 6,8 atmósferas,

15 (b) durante dicha puesta en contacto, introducir en dicha zona de reacción un material de alimentación hidrocarbonado y un compuesto de azufre seleccionado del grupo que consta de sulfuro de hidrógeno, alcoholmercaptanos y sulfuros de alcohol, siendo mantenido dicho material de alimentación hidrocarbonado en sustancialmente la
20 fase líquida,

(c) elevar la temperatura de dicha masa de catalizador hasta una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 177°C hasta aproximadamente 260°C , manteniendo al mismo tiempo la presión en el interior de dicha
25 zona de reacción en el intervalo de desde aproximadamente 34 a aproximadamente 204 atmósferas manométricas,

(d) mantener dicha masa de catalizador a dicha temperatura y presión durante un tiempo suficiente para
30 efectuar la reducción y sulfuración de la mayor parte de

28 JUL



dicho componente metálico, continuando al mismo tiempo el mantenimiento de una parte sustancial de dicho material de alimentación hidrocarbonado en la fase líquida,

(e) aumentar la temperatura de dicha masa de catalizador hasta una temperatura de menos de aproximadamente 454°C, y

(f) llevar a cabo el craqueo hidrogenante de dicho material de alimentación hidrocarbonado.

En una realización preferida, la presente invención comprende la adición continuada de azufre a la zona de reacción una vez completa la reducción y la sulfuración, y durante el funcionamiento en régimen estacionario de la reacción de craqueo hidrogenante.

En la siguiente Memoria descriptiva detallada se exponen otros objetos y realizaciones de la presente invención.

La expresión "en el estado oxidado" hace referencia al estado de oxidación del componente o componentes metálicos del catalizador. En general, estos componentes son responsables de la actividad de hidrogenación-deshidrogenación del catalizador. Los componentes de hidrogenación-deshidrogenación pueden seleccionarse entre los metales de los Grupos VIB y VIII del sistema Periódico de los Elementos, e incluye el cromo, molibdeno, wolframio, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y sus compuestos.

Para iniciar la reacción de craqueo hidrogenante sin perjudicar la actividad y selectividad del catalizador de craqueo hidrogenante, se prefiere comenzar las operaciones de craqueo hidrogenante con sustancialmente

381105



5 todos los componentes de hidrogenación-deshidrogenación del catalizador en estado sulfurado. La sulfuración reduce la alta actividad inicial que acompaña a la mayoría de los catalizadores que contienen metales de los grupos VI B u VIII, minimizando así la cantidad de material gaseoso en exceso producido antes de alcanzar el equilibrio.

10 La actividad de craqueamiento del catalizador de craqueo hidrogenantes es suministrada generalmente por los materiales de base o de soporte que llevan combinados con ellos a los componentes de hidrogenación-deshidrogenación. Los soportes ácidos que pueden emplearse incluyen las sílice-alúminas y los alúminosilicatos cristalinos. En la técnica se exponen métodos adecuados para preparar catalizadores amorfos de craqueo hidrogenante. Incluyen 15 métodos tales como la cogelificación de sílice y alúmina seguida de la combinación del componente metálico activo del catalizador, generalmente en una proporción de desde aproximadamente 0,01% a aproximadamente 20% del peso del catalizador.

20 Los componentes metálicos pueden incorporarse en la base o soporte del catalizador de cualquier manera adecuada. Una de estas maneras es combinar el componente metálico con el componente de craqueo formando una disolución acuosa del halogenuro de los metales, tales como 25 el cloruro de platino o el cloruro de paladio, y añadir la disolución diluída resultante al componente de craqueo en un secador de vapor de agua.

30 Tanto los catalizadores naturales como los sintéticos zeolíticos de alúminosilicato pueden activarse por el método de la presente invención. La estructura y los

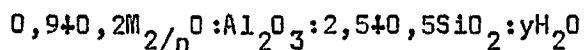
28 JUL



métodos de preparación de estas zeolitas son muy conocidos en la técnica.

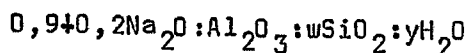
Los alúminosilicatos cristalinos, que tienen aplicación en el procedimiento de esta invención, poseen estructuras de poros relativamente bien definidas. El tipo exacto de alúminosilicato se define generalmente por la relación de sílice/alúmina y por las dimensiones de los poros. Los alúminosilicatos cristalinos preferidos para el craqueo hidrogenante son las faujasitas. Las faujasitas se representan comúnmente como alúminosilicatos de tipo X y de tipo Y, y están definidas por sus relaciones variables de sílice a alúmina.

La zeolita sintetizada de tipo X puede representarse, en términos de moles de óxidos, como se indica en la ecuación siguiente:



en la que M representa al menos un catión que tiene una valencia de no más de 3, n representa la valencia de M, e y tiene un valor de hasta aproximadamente 8, según la identidad de M y el grado de hidratación del cristal. La zeolita de tipo X se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 2.882.244.

La zeolita de tipo Y puede representarse, en términos de la relación molar de óxidos, para la forma de sodio, como se indica en la siguiente ecuación:



381105

23.7.70

2. JUL 1970



donde w es un valor mayor que 3 y hasta aproximadamente 6, e y puede tener un valor de hasta aproximadamente 9. La zeolita de tipo Y se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 3.130.007.

5 Los componentes metálicos puede combinarse con la base de alúminosilicato cristalino en proporciones de desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 20% en peso del catalizador. El componente metálico puede combinarse de maneras similares a las descritas para el catalizador del tipo de alúminosilicato amorfo. Cuando los
10 componentes metálicos se combinan con la base o soporte de alúminosilicato cristalino, en general se utilizan medios de impregnación o de cambio de base.

El método de la presente invención puede efectuarse tanto en zonas de reacción de craqueo hidrogenante de una sólo fase como en procedimientos de refinado hidrogenante-craqueo hidrogenante de doble dispositivo de reacción. En los sistemas de craqueado hidrogenante de una sólo fase, en los que se emplea un catalizador de craqueo
15 hidrogenante amorfo, la activación del catalizador de craqueo hidrogenante es efectuada preferiblemente con un material de alimentación hidrocarbonado que contiene menos de aproximadamente 500 ppm. en peso de nitrógeno. Las proporciones excesivas de nitrógeno tienen algunos efectos perjudiciales sobre la estabilidad del catalizador
20 amorfo. En contraposición, los catalizadores cristalinos parecen ser mucho menos afectados por los compuestos nitrogenados a las temperaturas empleadas en este caso.

En los procedimientos de dispositivo de craqueo
25 hidrogenante de una sólo fase o etapa, el método de la

381105

28 JUN



presente invención comprende hacer pasar primero un gas
inerte adecuado a través de la zona de craqueo hidrogenante para extraer cualquier cantidad de oxígeno, otros gases no deseables, o grandes cantidades de agua arrastrada. Puede ser una corriente de hidrógeno gaseoso a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente -18°C a aproximadamente 177°C, y a una presión elevada, generalmente mayor de aproximadamente 6,8 atmósferas manométricas, prefiriéndose un intervalo de desde aproximadamente 6,8 a aproximadamente 272 atm. manométricas. A temperaturas inferiores a aproximadamente 204°C hay poca reducción de los componentes metálicos presentes sobre el catalizador de craqueo hidrogenante, y, por lo tanto, se produce poca agua de reducción. El hidrógeno, ahora en contacto íntimo con la masa de catalizador de craqueo hidrogenante, puede hacerse circular continuamente, entrando y saliendo en la zona de reacción del catalizador de craqueo hidrogenante, por medio de un sistema de reciclo que incluye compresores de gas de reciclo. Se prefiere hacer circular continuamente hidrógeno gaseoso a través del sistema antes de introducir el material de alimentación hidrocarbonado líquido. Una vez conseguidas unas condiciones adecuadas de circulación, el material de alimentación hidrocarbonado líquido es introducido en la masa de catalizador. La presión en el interior de la zona de craqueo hidrogenante se mantiene de modo que sustancialmente todo el material de alimentación hidrocarbonado está en la fase líquida durante las operaciones de reducción y sulfuración. La masa de catalizador de craqueo hidrogenante, durante esta operación, es puesta también en

381105



contacto íntimo con un compuesto de azufre, seleccionado preferiblemente del grupo que consta de sulfuro de hidrógeno, alcohilmercaptanos y sulfuros de alcohol. El compuesto de azufre puede estar presente en el material de alimentación hidrocarbonado líquido, o en la corriente circulante de hidrógeno gaseoso, o en ambas corrientes. Cuando el compuesto de azufre está presente en la corriente circulante de hidrógeno gaseoso, generalmente está presente en forma de sulfuro de hidrógeno, ya que este compuesto está generalmente en forma gaseosa. En la corriente de alimentación líquida y/o en la corriente gaseosa circulante pueden emplearse varias combinaciones de compuestos de azufre.

Se prefiere que la temperatura de la masa de catalizador se aumente hasta el intervalo especificado de 177°C a 260°C a una velocidad que no dañe al catalizador. En general, la temperatura puede aumentarse a una velocidad de menos de 56°C por hora, con poco o ningún peligro de deteriorar el catalizador. Preferiblemente, la temperatura puede aumentarse a una velocidad en el intervalo de desde aproximadamente 5,6°C por hora hasta aproximadamente 56°C por hora.

Se prefiere que la cantidad empleada de compuestos de azufre sea suficiente para permitir la sulfuración de los componentes metálicos presentes en el catalizador de craqueo hidrogenante en período de tiempo razonable. A partir del contenido de metal del catalizador y de la cantidad de compuesto de azufre que entra en la zona de reacción, es posible calcular el tiempo requerido para la sulfuración, suponiendo una conversión esencialmente completa

381105



del metal en sulfuros. El período de tiempo requerido para sulfurrar una masa dada de catalizador, cuando el compuesto de azufre es introducido en mezcla con el material de alimentación líquido, depende del caudal de alimentación del líquido y de la concentración de azufre en el material de alimentación. Para llevar a cabo la sulfuración en un período de tiempo razonable, el material de alimentación hidrocarbonado puede ser introducido a una velocidad espacial horaria de líquido en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, con una concentración de azufre, basada en el material de alimentación, en el intervalo de desde aproximadamente 50 ppm. en peso hasta aproximadamente 10 partes por mil en peso. Preferiblemente, el material de alimentación es introducido a una velocidad espacial horaria de líquido en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5, con una concentración preferida de azufre en el intervalo de desde aproximadamente 200 ppm. en peso a aproximadamente 2 partes por mil en peso.

En algunos casos puede haber presente azufre natural en el material de alimentación que ha de ser sometido a craqueo hidrogenante. Por ejemplo, el método de activación de la presente invención puede emplearse como preparación al craqueo hidrogenante de varios aceites negros, tales como crudos de petróleo, aceite residuales pesados extraídos de arenas de alquitrán, crudos reducidos o desprovistos de fracciones volátiles, y residuos de vacío. Estos aceites negros contienen compuestos sulfurosos de alto peso molecular, y generalmente pueden caracterizarse como un material carbonoso pesado, del que más de apro-

381105

28 JUL



ximadamente el 10,0% en volumen hierve por encima de una temperatura de 566°C. Este material tiene en general un peso específico de más de aproximadamente 0,9340 a 15,6°C (menos de 20,0° API) y concentraciones de azufre mayores de aproximadamente 2,0% en peso. Cuando se emplean estos aceites negros en conjunción con el procedimiento de la presente invención, la reducción y sulfuración puede efectuarse sin introducción de compuestos de azufre adicionales. Si la concentración de compuestos nativos de azufre presentes en el material de alimentación hidrocarbonado líquido no es lo bastante alta para efectuar la sulfuración en un tiempo económicamente razonable, pueden inyectarse cantidades adicionales de compuesto de azufre en el material de alimentación líquido y/o en la corriente gaseosa, para que actúe en unión del azufre natural del material de alimentación.

En los casos en que un aceite negro ha de ser sometido a craqueo hidrogenante, generalmente se prefiere emplear un aceite de activación relativamente "limpio" durante la sulfuración y reducción del catalizador, para evitar la deposición de materiales asfálticos y la contaminación metálica sobre la masa de catalizador. Los ejemplos de estos aceites de activación incluyen los aceites de ciclo y los materiales o productos de primera destilación.

En una realización preferida, la introducción de compuesto de azufre en la zona de reacción puede continuarse una vez completa la reducción y la sulfuración, y una vez alcanzadas las condiciones de régimen estacionario de craqueo hidrogenante. Se cree que esta adición continúa

381105



de azufre tiene el efecto beneficioso de mantener al catalizador en un estado completamente sulfurado durante toda la operación de craqueo hidrogenante, minimizando la proporción de azufre que puede ser arrastrada del catalizador. Después de la sulfuración, y según esta realización preferida, es preferible reducir la cantidad de azufre que entra en la zona de reacción a una concentración en el intervalo de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppm. en peso, con respecto al material de alimentación líquido, y más preferiblemente a una concentración en el intervalo de desde aproximadamente 15 a aproximadamente 50 ppm. Naturalmente, si el material de alimentación que ha de ser craqueado con hidrogenación es un aceite negro que contiene proporciones importantes de azufre natural o nativo, no necesita añadirse azufre adicional para conseguir una adición continua de azufre.

Una vez que han tenido lugar las operaciones de reducción y sulfuración, la temperatura de la zona de reacción del catalizador de craqueo hidrogenante es aumentada hasta un valor inferior a aproximadamente 454°C, para efectuar el craqueo hidrogenante del material de alimentación que atraviesa la masa de catalizador de craqueo hidrogenante. El craqueo hidrogenante es efectuado preferiblemente a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 288°C hasta aproximadamente 454°C. También se prefiere que este aumento de temperatura sea a una velocidad que no deteriore al catalizador. Generalmente es satisfactoria una velocidad de menos de 56°C por hora, prefiriéndose una velocidad en el intervalo de desde aproximadamente 5,6°C/hora hasta aproximadamente 56°C/

381105



hora.

El método de activación de un catalizador de craqueo hidrogenante, tal como se expone en la presente Memoria, puede emplearse también en procedimientos de refino hidrogenante-craqueo hidrogenante en flujo en serie y en procedimientos de refino hidrogenante-craqueo hidrogenante en dos fases o etapas, con una operación de separación después de la zona de reacción de refino hidrogenante y antes de la zona de reacción de craqueo hidrogenante. La zona de separación se utiliza para extraer los componentes gaseosos (principalmente compuestos de nitrógeno y azufre) que han sido convertidos fundamentalmente en sulfuro de hidrógeno y amoníaco en la zona de refino hidrogenante, y que son extraídos sustancialmente del material hidrocarbonado sometido a refino hidrogenante descargado de la zona de refino hidrogenante.

En las operaciones de refino hidrogenante-craqueo hidrogenante de doble zona de reacción, la zona de refino hidrogenante puede ponerse a funcionar y el efluente líquido hidrorefinado puede emplearse después como material de alimentación hidrocarbonado líquido para la zona de craqueo hidrogenante, para activar el catalizador de craqueo hidrogenante. Esto simplifica el procedimiento de iniciación o arranque de todo el procedimiento en dos etapas.

En las operaciones en dos etapas en las que se utiliza una zona de separación para separar algunos de los productos gaseoso del efluente procedente del refino hidrogenante, el material hidrocarbonado líquido sometido a refino hidrogenante que entra en la zona de craqueo hi-

381105

2 JUL



drogenante puede no suministrar una cantidad suficiente de azufre para sulfurar el catalizador en un período de tiempo razonable. Además, puede no haber presente suficiente cantidad de azufre para proporcionar las cantidades requeridas para el procedimiento de adición continua de azufre de la realización preferida descrita anteriormente. En este caso, puede introducirse un compuesto de azufre en la zona de la reacción de craqueo hidrogenante, inyectando el aditivo de compuesto de azufre en la corriente de hidrógeno gaseoso, en la corriente líquida de hidrocarburos, o en ambas.

Los materiales de alimentación de craqueo hidrogenante que pueden emplearse en la presente invención, además de los descritos anteriormente, incluyen las fracciones generales de aceites minerales que hierven por encima de aproximadamente 149°C, y usualmente por encima de aproximadamente 204°C, y que tienen un punto final de ebullición de hasta aproximadamente 538°C. Estas fracciones de aceites minerales incluyen los gasoils directos o de primera destilación, los gasoils de destilado de coquizador, los aceites crudos desasfaltados y aceites de ciclo derivados de un craqueo catalítico o térmico. Estas fracciones pueden derivarse de aceites crudos de petróleo, aceites de pizarras, aceites de arenas de alquitrán, productos de hidrogenación de la hulla, y aceites similares. Los materiales de alimentación preferidos son los materiales de alimentación de aceite negro, y los materiales de alimentación que hierven en el intervalo de desde aproximadamente 204°C hasta aproximadamente 566°C, que tienen un peso específico en el intervalo de desde aproxi-

381105



madamente 0,8251 hasta aproximadamente 0,9659 a 15,6°C (una densidad API de aproximadamente 15° a aproximadamente 40°), y que contienen al menos aproximadamente 20% en volumen de componentes solubles en ácidos (compuestos aromáticos más olefinas). Estos aceites pueden contener originalmente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5% en peso de azufre, y aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2% en peso de nitrógeno, y, antes de ser sometidos a craqueo hidrogenante, se someten preferiblemente a una operación de refinado hidrogenante destinada a descomponer casi todos los compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno que hay en los mismos.

La corriente de hidrógeno gaseoso utilizada en la reducción y sulfuración del catalizador de craqueo hidrogenante es, preferiblemente, hidrógeno gaseoso relativamente puro. Se prefiere especialmente una pureza del hidrógeno gaseoso de al menos aproximadamente 80 moles % de hidrógeno. Así pues, cuando se emplea sulfuro de hidrógeno gaseoso, la pureza total de hidrógeno, incluyendo el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno es, preferiblemente, superior al 80% en moles. En algunos casos es posible utilizar corrientes gaseosas de refinería que contienen grandes cantidades de hidrógeno, que generalmente pueden tomarse de las unidades que producen hidrógeno en la refinería, tales como los dispositivos de reformado y otros procedimientos básicos del tipo de la deshidrogenación. La presencia de pequeñas proporciones de hidrocarburos ligeros (C_4 y gases más ligeros) en la corriente gaseosa que entra en la zona de reacción de craqueo hidrogenante durante las operaciones de reducción y sulfuración, no pa-

381105



reace perjudicar la actividad y selectividad resultantes del catalizador.

5 Durante el contacto inicial del catalizador con la corriente de hidrógeno gaseoso a presión a la atmosférica, la temperatura es mantenida en el intervalo de desde aproximadamente -18°C hasta aproximadamente 177°C . El límite superior de temperatura se establece para que la reducción del metal presente en el catalizador de craqueo hidrogenante se minimice durante este período, para
10 evitar la formación de agua antes de que hay algún hidrocarburo líquido para proteger al catalizador. Aunque no está comprendido claramente el mecanismo por el que el hidrocarburo líquido protege al catalizador contra el efecto perjudicial del agua, se cree que la corriente hidrocarbonada líquida es adsorbida parcialmente por el catalizador de craqueo hidrogenante. Esto parece evitar la posterior adsorción de agua por el catalizador.

Después de la introducción del material de alimentación hidrocarbonado líquido, la temperatura de la
20 mezcla resultante se aumenta hasta un valor en el intervalo de desde aproximadamente 177°C hasta aproximadamente 260°C , manteniendo al mismo tiempo la mezcla de catalizador, hidrógeno gaseoso, hidrocarburo líquido y compuesto de azufre a una presión de desde aproximadamente
25 34 hasta aproximadamente atm. manométricas, para mantener fundamentalmente líquido al material que está en contacto con el catalizador. Las operaciones de reducción y sulfuración tienen lugar bajo estas condiciones, y el agua producida durante la reducción del metal no es adsorbida por el catalizador, gracias al contacto previo de
30

381105



28 JU

la masa de catalizador con la corriente hidrocarbonada líquida, y atraviesa la zona de reacción de craqueo hidrogenante sin causar efectos perjudiciales al catalizador.

5 La reducción y sulfuración completa del componente o componentes metálicos del catalizador de craqueo hidrogenante se determina generalmente por la presencia de sulfuro de hidrógeno en el gas efluente que sale de la zona de reacción de craqueo hidrogenante. La presencia de compuestos de azufre sin reaccionar, tales como sulfuro de hidrógeno, alcohol mercaptanos y sulfuros de alcohol, es una indicación de que sustancialmente todos
10 los componentes metálicos presentes en el catalizador de craqueo hidrogenante en la zona de craqueo hidrogenante, y que son susceptibles de ser sulfurados, lo han sido efectivamente. Una vez confirmada esta penetración del
15 azufre, la temperatura de la zona de la reacción de craqueo hidrogenante es aumentada hasta un valor de menos de aproximadamente 454°C para efectuar el craqueo hidrogenante del material hidrocarbonado que entra en la zona de
20 reacción de craqueo hidrogenante. Durante esta operación, y bajo ciertas condiciones, puede ser necesario cambiar el material hidrocarbonado que entra en la zona de reacción de craqueo hidrogenante.

25 Las dos magnitudes que dan rápidamente una base para una evaluación comparativa del catalizador cuando se emplea el método de activación de esta invención, son la temperatura media del lecho de catalizador y la producción de gases más ligeros que el pentano. La temperatura media del lecho es una indicación de la actividad del catalizador, ya que esta temperatura se ajusta de acuerdo con
30

381105



la conversión realizada, para mantener un nivel de conversión tan cerca como sea posible al 100 por ciento en volumen de líquido de material fresco de alimentación en gasolina y componentes más ligeros. La producción de butano y gases más ligeros es una medida de la selectividad en términos de fracciones ligeras no deseables. Así, pues una temperatura comparativamente baja del lecho de catalizador y una baja producción de gases serían indicación de un catalizador de alta actividad y selectividad favorable. La invención y las ventajas que aporta se ilustran en los ejemplos siguientes, que no están destinados a limitar el amplio objeto de la presente invención.

Ejemplo I

Se utiliza el Ejemplo I como caso-base, e ilustra un método de activación de la técnica anterior, para permitir la comparación con las ventajas que aporta el empleo del método de activación de la presente invención. El catalizador empleado en este ejemplo era una faujasita de tipo Y de alta pureza que contenía aproximadamente 5,3% en peso de níquel, calculado en forma de estado elemental, en el catalizador acabado. El catalizador acabado tenía una pérdida de peso por ignición (LOI), a aproximadamente 900°C, de aproximadamente 20%. Antes de su impregnación con níquel, el catalizador usado en este ejemplo fué descationizado. Es decir, la faujasita fué sometida a un cambio de iones con una disolución de sal de amonio, y después fué calcinada a una temperatura lo bastante alta para expulsar el amoníaco, dejando una forma de hidrógeno de la faujasita que después fué impregnada con

2 E JUL



una disolución de nitrato de níquel, y después lavada y
secada para dar un catalizador acabado. El catalizador
acabado fué después reducido y sulfurado bajo condicio-
nes de la boratorio, haciendo pasar hidrógeno y SH_2 sobre
5 el catalizador, en ausencia de hidrocarburos líquidos.

Las reacciones de sulfuración tuvieron lugar en un sis-
tema esencialmente seco. El catalizador utilizado en este
ejemplo se denomina comúnmente catalizador de craqueo hi-
drogenante pre-reducido y sulfurado de pureza comercial.

10 Este catalizador fué colocado en una instalación
de ensayo de catalizadores, y hecho trabajar en las con-
diciones que se indican más adelante, para conseguir da-
tos que pudieran emplearse para comparar la selectividad
y actividad de este catalizador con las de un catalizador
15 similar que fué reducido y sulfurado según los métodos
de la presente invención.

La instalación de ensayo de catalizadores que se
empleó para evaluar el rendimiento del catalizador utili-
zado en este ejemplo y en los siguientes, era esencialmen-
20 te una instalación de tipo de una zona única de reacción,
con el diagrama general de flujo que se describe más ade-
lante. Un material de alimentación fresco, juntamente con
una corriente de recicló, en una relación de alimentación
combinada de aproximadamente 1,5 a 1, corriente de reci-
25 clo hecha de efluente de la zona de craqueo hidrogenante
que hervía en el intervalo de desde aproximadamente 204°C
a aproximadamente 349°C , se introdujo, en mezcla con una
corriente gaseosa rica en hidrógeno, en la zona de reac-
ción de craqueo hidrogenante, a una velocidad espacial
30 horaria de líquido de 1. El dispositivo de reacción con-

381105



tenía aproximadamente 400 cc. del catalizador de craqueo
hidrogenante antes citado. El efluente procedente del dis-
positivo de craqueo hidrogenante se hizo pasar después a
un separador a alta presión, en el que se separaron co-
5 rriente líquidas y gaseosas. La corriente gaseosa se com-
ponía fundamentalmente de hidrógeno (con más de 95% de hi-
drógeno para todos los ejemplos que se presentan en la
Memoria), y fué reciclada juntamente con hidrógeno fres-
co en una proporción de aproximadamente 1780 metros cú-
10 bicos estándar por kilolitro. El efluente líquido proce-
dente del separador de alta presión se hizo pasar después
a una columna de rectificación. La columna de rectifica-
ción separó fundamentalmente con pesos moleculares co-
rrespondientes a cuatro átomos de carbono o menos del
15 efluente líquido que salía del separador de alta presión.
La corriente de colas procedentes de la columna de recti-
ficación, que comprendía material hidrocarbonado de C_5+ ,
se introdujo después en una columna de recicló. La colum-
na de recicló separó el efluente líquido procedente del
20 rectificador, para dar una fase gaseosa que contenía
cualquier hidrocarburo de C_4 y más ligero que no fué ex-
traído en la columna de rectificación, una fracción de
gasolina que hervía en el intervalo de desde aproximada-
mente $38^{\circ}C$ hasta aproximadamente $216^{\circ}C$, y una fracción
25 de colas que hervía por encima de aproximadamente $216^{\circ}C$.
La fracción de colas de la columna de recicló se hizo vol-
ver de nuevo, en mezcla con el material de alimentación
fresco, a la zona de reacción, para ser después transfor-
mada por craqueo hidrogenante en gasolina y componentes
30 más ligeros. En éste y en todos los ejemplos siguientes,

381105



28

los catalizadores evaluados fueron sometidos a ensayo a una conversión del material fresco de 100 por ciento en volumen de líquido. Por definición, una conversión de 100 por ciento en volumen de líquido es una conversión esencialmente completa del material fresco de alimentación que entra en la zona de reacción de craqueo hidrogenante en gasolina e hidrocarburos más ligeros. Como resultado, se recicla una cantidad constante de fracción de colas de la columna de recicló a la zona de reacción de craqueo hidrogenante.

En éste y en todos los ejemplos posteriores, las condiciones de la reacción de craqueo hidrogenante incluían una presión en la zona de reacción de aproximadamente 102 atm. manométricas, una velocidad espacial horaria de líquido a la zona de craqueo hidrogenante de aproximadamente 1,0, basada en el caudal de material de alimentación fresco, una relación de alimentación combinada de aproximadamente 2 (la relación de alimentación combinada es igual al caudal del material fresco de alimentación más el caudal de las colas de la columna de recicló, dividida esta suma por el caudal del material de alimentación fresco), una velocidad de circulación de hidrógeno en la zona de reacción de aproximadamente 1780 metros cúbicos estándar por kilolitro, con respecto al caudal de material fresco de alimentación, y la temperatura del catalizador que se requiere para convertir aproximadamente el 100 por ciento en volumen de líquido del material fresco de alimentación en gasolina o los componentes más ligeros. El material de alimentación empleado en los ejemplos I, II, y III era un aceite de ciclo ligero Northwestern sometido a refino

381105



hidrogenante. Para simular las condiciones que pueden existir en las operaciones comerciales de craqueo hidrogenante, se añadieron azufre, nitrógeno y aguas al material de alimentación, en forma de terc-butilmercaptano, terc-butil amina y terc-butil alcohol, respectivamente. El material de alimentación tenía las propiedades que se exponen en la Tabla I siguiente.

<u>TABLA I</u>		
10	Densidad, °API a 15,6°C	29,1
	Peso específico a 15,6°C	0,8811
		<u>°C</u>
	Punto de ebullición inicial	99
15	5% en vol.	232
	10	240
	30	247
	50	256
	70	270
20	90	302
	95	314
	Punto final de ebullición	349
	Azufre total, ppm en peso	2000
25	Nitrógeno orgánico, ppm. en peso	85
	Agua, ppm. en peso	2000
	Comp. aromáticos, % en vol. de líq.	53,9
	Olefinas	0
	Saturados	46,1
30	Carbono/hidrógeno, % en peso	86,99/11,67

381105



Se utilizó el procedimiento estándar de arranque de la técnica anterior, y se alcanzó un funcionamiento en régimen estacionario. Se tomaron los datos para un período de ensayo de 18 horas, y los resultados se tabulan en la Tabla II a continuación.

TABLA II

	Vida del catalizador*, Kl/kg.	0,140
	Temperatura media del lecho de catalizador, °C	374
10	Producciones**, % en peso	
	C ₁	0,05
	C ₂	0,24
	C ₃	5,42
15	C ₄	<u>14,11</u>
	Total C ₄ y más ligeros	19,82
	Total C ₅	11,59
	Total C ₆	12,21
20	Total C ₇ y más pesados	59,53
	Consumo total químico de hidrógeno (***) , metros cúbicos estándar/kl. (MCE/Kl)	344

25

* En kilolitros de material fresco de alimentación tratado por cada kilogramo de catalizador.

** Incluye el hidrógeno consumido en las reacciones de craqueo hidrogenante, basado en % en peso del material fresco de alimentación tratado.

30



2 F JUL

*** En metros cúbicos estándar de hidrógeno por kilolitro de material fresco de alimentación tratado.

5 EJEMPLO II

El catalizador usado en este ejemplo era idéntico al catalizador usado en el Ejemplo I, salvo en que el de este ejemplo no fué pre-reducido y sulfurado en el laboratorio. En lugar de ello, el catalizador se colocó
10 on la zona de reacción de craqueo hidrogenante en estado oxidado. Después de introducir 400 cc. de este catalizador en la zona de reacción de craqueo hidrogenante bajo una purga gaseosa adecuada, el catalizador fué reducido y sulfurado in situ empleando un sistema de reducción y sulfuración gaseosas de la técnica anterior, con purgas gaseosas intermitentes a alta temperatura para extraer el
15 agua arrastrada y el agua procedente de las reacciones de reducción en la zona de reacción de craqueo hidrogenante.

Para llevar a cabo la reducción y la sulfuración,
20 la zona de reacción de craqueo hidrogenante se purgó utilizando nitrógeno a aproximadamente 6,8 atm. manométricas con una mezcla gaseosa de 2% de oxígeno-98% de nitrógeno. La mezcla de oxígeno-nitrógeno se hizo circular al mismo tiempo que la temperatura del dispositivo de reacción era
25 aumentada a aproximadamente 56°C por hora hasta aproximadamente 427°C. La instalación fué mantenida a esta temperatura, y a 20,4 atm. manométricas durante aproximadamente dos horas, al mismo tiempo que la mezcla de oxígeno-nitrógeno se hacía circular para secar el sistema. El dispositivo de reacción fué después enfriado y mantenido a
30

381105

24.7.70



aproximadamente 149°C. Después se hizo pasar nitrógeno a través de la instalación hasta que el gas efluente del dispositivo de craqueo hidrogenante tuvo una concentración de agua inferior a su concentración de saturación a la temperatura ambiente. La instalación fué purgada después con una corriente de nitrógeno puro a aproximadamente 13,6 atm. manométricas. Después de que se hubo extraído sustancialmente todo el nitrógeno de la zona de reacción y demás conducciones de la instalación, se introdujo en la zona de reacción una mezcla gaseosa de 25% de hidrógeno y 75% de nitrógeno. El gas efluente procedente de la zona de reacción se sometió a comprobación de su contenido de agua. La temperatura de la zona de reacción fué elevada, a aproximadamente 56°C/hora hasta una temperatura de aproximadamente 413°C, temperatura que se mantuvo durante aproximadamente dos horas. Después del período de dos horas, el caudal de nitrógeno fué reducido gradualmente hasta que se hizo pasar hidrógeno esencialmente puro sobre el catalizador. Después, la presión en la zona de reacción fue aumentada lentamente hasta 102 atm. manométricas, manteniendo al mismo tiempo el contenido de agua del gas efluente de la zona de reacción de craqueo hidrogenante próximo a su concentración de saturación, medida a temperatura ambiente y a la presión de la instalación. El contenido de agua del gas que atravesaba la zona de reacción de craqueo hidrogenante se mantuvo en su concentración de saturación por adición de pequeñas cantidades de hidrógeno seco fresco a la instalación. El dispositivo de reacción fué enfriado después hasta aproximadamente 371°C, y el catalizador fué sulfurado empleando



Una mezcla gaseosa de 1% de sulfuro de hidrógeno-99% de hidrógeno. Una vez alcanzada una presencia notable de sulfuro de hidrógeno en la corriente gaseosa efluente, el dispositivo de reacción fué enfriado hasta temperatura ambiente, y la instalación se puso en funcionamiento empleando el material de alimentación descrito en la Tabla I.

El material de alimentación fué introducido en la zona de reacción de craqueo hidrogenante a temperaturas ambientes, y a una presión de aproximadamente 102 atm. manométricas, una velocidad especial horaria de líquido, basada en el material fresco de alimentación, de aproximadamente 1, y una velocidad de circulación de hidrógeno de aproximadamente 1780 metros cúbicos estándar por kilololito, basada en el material fresco de alimentación que entraba en la zona de reacción de craqueo hidrogenante. La temperatura de la zona de reacción de craqueo hidrogenante se aumentó a una velocidad de aproximadamente 11°C por hora hasta una temperatura de aproximadamente 302°C. Se estableció una corriente de reciclo como en el Ejemplo I. La temperatura del dispositivo de reacción se ajustó después para establecer una conversión de aproximadamente el 100 por cien en volumen de líquido del material fresco de alimentación en gasolina y componentes de peso más ligero (materiales que hierven por debajo de aproximadamente 215°C). Una vez conseguidas operaciones en régimen estacionario, y que se estaba teniendo una conversión de 100 por ciento en volumen de líquido, se efectuó en la instalación un ensayo de 18 horas. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla III siguiente.

381105



TABLA III

	Vida del catalizador*, KI/kg	0,144
	Temperatura media del lecho de catalizador, °C	399
5	Producciones**, % en peso	
	C ₁	0,15
	C ₂	0,45
	C ₃	7,73
	C ₄	<u>15,69</u>
10	Total C ₄ y más ligeros	24,92
	Total C ₅	11,55
	Total C ₆	11,18
	Total C ₇ y más pesados	55,82
	Consumo químico total de hidrógeno (***)	
15	(***)	377

* En kilolitros de material fresco de alimentación tratado por cada kilogramo de catalizador.

** Incluye el hidrógeno consumido en las reacciones de craqueo hidrogenante.

20 *** En metros cúbicos estándar de hidrógeno por kilolitro de material fresco de alimentación tratado.

EJEMPLO III

25 El catalizador empleado en este ejemplo era el mismo que el usado en el Ejemplo II. Se introdujeron 400 cc. de este catalizador en el dispositivo de reacción de craqueo hidrogenante en un estado oxidado, y fué reducido y sulfurado empleando el método de activación de la presente invención, como se describe a continuación.

30 Se hizo pasar una purga previa de nitrógeno gaseoso

381105

25 JUL



a baja presión a través de todo el sistema, para extraer cualquier cantidad de oxígeno y cualquier cantidad importante de agua nativa. Después, el nitrógeno gaseoso que había en el dispositivo de craqueo hidrogenante y en las
5 conducciones de conexión fué purgado con hidrógeno, y la presión en la instalación se elevó hasta aproximadamente 102 atm. manométricas, manteniendo al mismo tiempo la temperatura del dispositivo de reacción a la temperatura ambiente. Después, el material de alimentación descrito en
10 la Tabla I anterior se introdujo en la zona de reacción de craqueo hidrogenante, a una velocidad espacial horaria de líquido, basada en el material fresco de alimentación, de aproximadamente 1, haciéndose circular hidrógeno a través de la zona de reacción de craqueo hidrogenante a
15 1780 metros cúbicos estándar por kilolitro, con respecto a caudal de material fresco de alimentación.

La temperatura de la zona de reacción de catalizador de craqueo hidrogenante fué aumentada después, a una velocidad de aproximadamente 11°C por hora, hasta una
20 temperatura de aproximadamente 204°C, y después esta temperatura se mantuvo durante aproximadamente 8 horas. Después de mantener el sistema a 204°C durante un período de 8 horas, se tomaron muestras del gas efluente del dispositivo de reacción de craqueo hidrogenante, para determinar
25 si había penetración de sulfuro de hidrógeno. Dos muestras consecutivas del efluente gaseoso de la zona de reacción de craqueo hidrogenante indicaron que el gas contenía un exceso de 46,4 gramos de sulfuro de hidrógeno por cada 100 metros cúbicos estándar del gas efluente. Esto indicaba que la mayor parte de los metales del catalizador de
30



craqueo hidrogenante habían sido reducidos y sulfurados. Las temperaturas del catalizador de craqueo hidrogenante fueron aumentadas después, a una velocidad de aproximadamente 27,8°C por hora, hasta acercarse hasta la temperatura de conversión de aproximadamente 343°C. A medida que la temperatura se acercaba a este valor se redujo gradualmente la velocidad de aumento, hasta que se alcanzaron 343°C. Una vez que se hubo acumulado una cantidad adecuada de material de colas de reciclaje en la columna de reciclaje, se comenzaron las operaciones de reciclaje, y la relación de alimentación combinada se estableció en aproximadamente 2,0. Después, la temperatura de la zona de reacción de craqueo hidrogenante se ajustó constantemente para mantener una conversión del 100 por ciento en volumen de líquido del material fresco de alimentación, manteniendo al mismo tiempo una velocidad constante de producción de material de colas de la columna de reciclaje.

Una vez alcanzado un funcionamiento en régimen estacionario, se efectuó un ensayo de 18 horas. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

	Vida del catalizador*, Kl/kg	0,231
	Temperatura media del lecho de catalizador, °C	359
	Producciones**, % en peso	
	C ₁	0,04
	C ₂	0,30
	C ₃	4,09
	C ₄	<u>11,24</u>
	Total C ₄ y más ligeros	15,67

381105



Total C ₅	10,28
Total C ₆	11,20
Total C ₇ y más pesados	65,90

Consumo químico total de
5 hidrógeno, MCE/Kl 335

* En kilolitros de material fresco de alimentación tratado por cada kilogramo de catalizador.

** Incluye el hidrógeno consumido en las reacciones de craqueo hidrogenante.

10 *** En metros cúbicos estándar de hidrógeno por Kilolitro de material fresco de alimentación tratado.

En la Tabla V se presenta una comparación del comportamiento o rendimiento del catalizador de los tres Ejemplos anteriores.

15

TABLA V

Breve descripción del catalizador y del método de activación empleado.	Producción de C ₄ y más ligeros, % en peso	Temp. media del lecho de catalizador requerida para una conversión de 100% en vol. de líq. (°C)
--	---	---

20

Ejemplo I:

pre-reducido y sulfurado	19,82	374
--------------------------	-------	-----

Ejemplo II:

25 catalizador oxidado reducido y sulfurado en presencia de corrientes gaseosas de SH ₂ +H ₂ saturadas de agua	24,92	399
--	-------	-----

Ejemplo III:

30 catalizador oxidado reducido y sulfurado según los métodos de esta invención	15,67	359
---	-------	-----



26 JUL

La tabla anterior demuestra claramente las ventajas que pueden conseguirse empleando el método de activación de la presente invención. La mejora de 3,9% y 10,3% en la temperatura media del lecho indica que es posible una operación mucho más estable después de que el catalizador de craqueo hidrogenante ha sido activado según la presente invención. Además, la disminución de 26,5% y 59,1% en la producción de gases ligeros indica que se obtiene una mejora importante en selectividad utilizando el método de la presente invención.

EJEMPLO IV

En este ejemplo se hicieron dos experimentos de ensayo adicionales, A y B, en el mismo equipo, con el fin de comparar la estabilidad que puede alcanzarse empleando el método de activación de la presente invención, con y sin la característica de la adición continua de azufre de la realización preferida anteriormente descrita.

En el dispositivo de reacción de craqueo hidrogenante se introdujeron 400 cc. del catalizador descrito en los Ejemplos II y III. Se repitió el método de activación del Ejemplo III, empleando un aceite de ciclo ligero idéntico al descrito en el Ejemplo I, salvo en que contenía aproximadamente 300 ppm. de azufre, añadido al material de alimentación en forma de sulfuro de dimetilo. La velocidad espacial horaria de líquido de la carga era de 1. Después de que aparecieron cantidades importantes de SH_2 en la corriente de hidrógeno gaseoso, lo que indicaba una reducción y sulfuración sustancialmente completa, se comenzó el Ensayo A. La temperatura del dispo-

381105



sitivo de reacción fué aumentada a la velocidad de aproximadamente 28°C/hora, desde la temperatura de sulfuración y reducción de 204°C hasta la temperatura de reacción de craqueo hidrogenante de 343°C. A medida que se

5 aproximaba la temperatura de reacción de craqueo hidrogenante, se fué interrumpiendo la adición de sulfuro de dimetilo al material de carga, de modo que cuando se alcanzaron los 343°C, el gas de reciclo y el efluente líquido estaban sustancialmente exentos de compuestos de azufre.

10 Se estableció una operación en régimen estacionario como en el Ejemplo III, y se efectuó un Ensayo A de estabilidad, que se terminó arbitrariamente una vez que el catalizador se hubo expuesto a 7 kilolitros de carga por kilogramo de catalizador. La temperatura del catalizador fué

15 ajustada continuamente durante el ensayo para mantener una conversión de 100 por cien en volumen de líquido.

Después se introujo en el dispositivo de reacción una carga fresca de 400 cc. de catalizador, y se redujo y se sulfuró por el método de la presente invención, como

20 se describe en este ejemplo. Sin embargo, en este ensayo no se interrumpió la adición de sulfuro de dimetilo al material de alimentación, sino que sólo se redujo a 50 ppm. una vez completada la sulfuración y reducción. Se estableció una operación en régimen estacionario, y se

25 efectuó un Ensayo B de estabilidad. Se tomaron de nuevo datos hasta que el catalizador se hubo expuesto a 7 kilolitros de carga, o material de alimentación, por kilogramo de catalizador. También la temperatura del lecho de catalizador se ajustó continuamente para mantener una

30 conversión del 100 por cien en volumen de líquido. Los

381105

28 JUL



resultados de los ensayos A y B se dan en la Tabla VI siguiente.

TABLA VI

	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>
5		
Vida del catalizador,* Kl/kg	7	7
Temp. inicial del lecho de catalizador, °C	359,1	359,1
Temp. final del lecho de catalizador, °C	386,8	371,1
10		
Producción inicial de gas C ₄ , % en peso	15,7	15,7
Producción final de gas C ₄ , % en peso	20,7	17,7
Producción inicial de C ₅ +, % en peso	87,4	87,4
Producción final de C ₅ , % en peso	82,3	85,3

15 * En kilolitros de material fresco de alimentación tratado por cada kilogramo de catalizador.

Comparando los datos anteriores se observa claramente la ventaja de una adición continua de azufre según la realización preferida descrita anteriormente. La mejora del 4,2% en la temperatura final del lecho de catalizador, y la mejora del 17% en la producción de gas de C₄- para el Ensayo B, indican que se consigue un procedimiento más estable y selectivo empleando la realización preferida de la presente invención.

25

EJEMPLO V

En este ejemplo, el método de activación de la presente invención se llevó a cabo como en el Ejemplo III, con la excepción de que el aceite de ciclo de Northwest utilizado como material de alimentación contenía sólo

30

381105



5 ppm. de azufre. Se añadió sulfuro de hidrógeno al hidrógeno de reciclado empleado durante la operación de reducción y sulfuración, en una proporción que dió como resultado una concentración de azufre de 2000 ppm. en peso, basada en la carga líquida. Después de sulfurar y reducir como en el Ejemplo III, se efectuó un ensayo en las condiciones de régimen estacionario de craqueo hidrogenante descritas en el Ejemplo III. Sólo se observaron variaciones muy pequeñas en la temperatura media del lecho de catalizador y en la producción de gas de C_4 con respecto a las del Ejemplo III.

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:

1.- Un método para activar una masa de catalizador de hidrocracking que contiene al menos un componente metálico en una forma oxidada, que comprende: (a) poner en contacto la masa de catalizador en una zona de reacción con hidrógeno a una temperatura dentro del intervalo de desde aproximadamente $-18^{\circ}C$ hasta aproximadamente $177^{\circ}C$, y a una presión manométrica mayor de 6,8 atmósferas; (b) durante dicha puesta en contacto, introducir en dicha zona de reacción un material de alimentación hidrocarbonado

381105



28 JUL

y un compuesto de azufre elegido del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno, alcoholmercaptanos y sulfuros de alcohol, siendo mantenida dicho material de alimentación hidrocarbonado sustancialmente en la fase líquida;

5 (c) elevar la temperatura de dicha masa de catalizador a una temperatura dentro del intervalo de desde aproximadamente 177°C hasta aproximadamente 260°C, mientras que se mantiene la presión dentro de dicha zona de reacción dentro del intervalo de desde aproximadamente 34 hasta aproximadamente 204 atmósferas manométricas; (d) mantener dicha masa de catalizador a dichas temperaturas y presión

10 durante un tiempo suficiente para efectuar la reducción y sulfuración de la mayor parte de dicho componente metálico, mientras se continua manteniendo una porción importante de dicho material de alimentación hidrocarbonado en la fase líquida; (e) aumentar la temperatura de dicha masa de catalizador hasta una temperatura menor de aproximadamente 454°C, y (f) efectuar el hidrocracking de dicho material de alimentación hidrocarbonado.

15

20 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado además porque la masa de catalizador se pone en contacto inicialmente con hidrógeno a una presión del intervalo de desde aproximadamente 6,8 hasta aproximadamente 272 atmósferas manométricas.

25 3.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque después de que la mayor parte del componente metálico ha sido reducida y sulfurada, la temperatura de la masa de catalizador se aumenta hasta una temperatura dentro del intervalo de desde aproximadamente 288°C hasta aproximadamente

25.7.70

381105



454°C.

4.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque el componente metálico en una forma oxigenada comprende al menos un componente elegido de cromo, molibdeno, wolfranio, 5 hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y compuestos de los mismos.

5.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el componente metálico está combinado con un soporte de aluminosilicato cristalino. 10

6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado además porque el soporte de aluminosilicato cristalino comprende faujasita.

7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el componente metálico está combinado con un soporte de sílice-alumina amorfo. 15

8.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado además porque el material de alimentación hidrocarbonado contiene menos de 500 partes por millón en peso de nitrógeno. 20

9.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque el compuesto de azufre se introduce en la zona de reacción en mezcla con el material de alimentación hidrocarbonado líquido. 25

10.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además porque el compuesto de azufre se introduce en la zona de reacción en 30

381105

25.7.70



forma de sulfuro de hidrógeno en mezcla con el hidrógeno.

11.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado además porque el material de alimentación hidrocarbonado se introduce en la zona de reacción a una velocidad espacial horaria de líquido dentro del intervalo de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20, y el compuesto de azufre se introduce a un caudal que proporciona una concentración de azufre dentro del intervalo de desde aproximadamente 50 partes por millón en peso hasta aproximadamente 10% en peso, respecto al material de alimentación.

12.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado además porque la introducción del compuesto de azufre se continua después de que se completa la reducción y sulfuración, y durante el hidrocracking en régimen permanente del material de alimentación.

13.- Un método según la reivindicación 12, caracterizado además porque el caudal de introducción del compuesto de azufre en la zona de reacción se reduce después de que la sulfuración y la reducción estén sustancialmente completadas para proporcionar una concentración de azufre dentro del intervalo de desde aproximadamente 1 a 100 partes por millón en peso, con respecto al material de carga.

14.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado además porque el material de alimentación hidrocarbonado comprende una fracción de aceite mineral que hierve dentro del intervalo de desde aproximadamente 149°C hasta aproximadamente 538°C.

381105



15.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado además porque el material de alimentación hidrocarbonado comprende un material de alimentación de aceite negro.

5 16.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado además porque el material de alimentación hidrocarbonado durante la reducción y sulfuración comprende un aceite de activación seleccionado de aceites ciclo y productos de primera destilación, y el
10 material de alimentación hidrocarbonado durante el hidrocracking comprende un aceite negro.

17.- Un método para activar una masa de catalizador de hidrocracking.

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

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

Madrid, 28 JUL. 1970
P. A.

Ajuntament de Barcelona
Per Poder.

25.7.70

BPC/.

381105