



1970

383093

REGISTRO DE PATENTES  
CLASIFICACION U. S. C.  
CLASE 610  
SUBCLASE 9

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HYDROCARBON RESEARCH, INC.

RESIDENCIA: 115 Broadway, NEW YORK, N.Y. 10006,

U. S. A.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION PA  
RA LA DESULFURACION E HIDROCRAQUEO DE  
UN MATERIAL DE ALIMENTACION LIQUIDO"

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

ES.

- 2. -  
383093



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
Esta invención se refiere a un procedimiento con-  
tinuo para la desulfurización e hidrocrqueo de gas-oils  
y residuos pesados. Más especialmente, se refiere al uso  
del sistema de contacto de lecho ebullido de flujo ascen-  
dente para la eliminación de azufre de los materiales de  
alimentación, comprendidos los gas-oils y los residuos, co-  
mo las colas de destilación atmosférica del petróleo, colas  
de destilación a vacío del petróleo, aceite de pizarra, re-  
siduos de aceite de pizarra, arenas alquitranosas e hidro-  
carburos y residuos hidrocarbonados derivados de la hulla.

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
La desulfurización de los residuos pesados del pe-  
tróleo y de los materiales derivados de la hulla general-  
mente presenta problemas en los sistemas de hidrogenación  
catalítica debido a las impurezas contenidas en los mate-  
riales de alimentación. Generalmente estas impurezas contie-  
nen compuestos orgánicos nitrogenados y sales orgánicas e  
inorgánicas de metales como vanadio y níquel. Aunque cada  
uno de estos tipos de contaminantes actúa de forma diferen-  
te sobre el catalizador de desulfurización, finalmente dan  
lugar al envenenamiento y desactivación del material cata-  
lítico. Debido a ello, en el pasado ha sido difícil, si no  
imposible, desulfurar las alimentaciones de residuos del ti-  
po antes citado a niveles superiores al 70 % de eliminación  
de azufre, sin excesivo consumo de catalizador.

26  
27  
28  
29  
30  
Los procedimientos ahora disponibles requieren nor-  
malmente algún tipo de operación de tratamiento previo con  
objeto de facilitar la posterior operación de desulfuriza-  
ción. Así, se han utilizado sistemas que comprenden opera-  
ciones de desalación, desasfaltado e hidrotratamiento suave

383093



1970

1 previas a la operación principal de desulfurización. Es  
evidente que el uso de estas operaciones de tratamiento pre-  
vio aumenta considerablemente los requisitos económicos de  
un proceso de desulfurización dado y no es completamente  
5 efectivo.

El descubrimiento del sistema de contacto del tipo  
de lecho ebullido en la patente de Johanson nº 25.770, ha  
introducido en este campo un método de conseguir la desul-  
furización de estas alimentaciones difíciles de procesar a  
10 niveles de eliminación de azufre superiores al 70 y al 80 %,  
al mismo tiempo que mejora considerablemente la utilización  
del catalizador. El sistema de lecho ebullido generalmente  
implica la introducción del material de alimentación en es-  
tado líquido junto con hidrógeno en la parte inferior de  
15 una zona de contacto que contiene un agente catalítico o  
de contacto en partículas. Los materiales gaseosos y líqui-  
dos son pasados hacia arriba a través de la zona de contac-  
to a velocidades a las cuales el lecho de material en par-  
tículas es expandido hasta un volumen superior como míni-  
20 mo en un 10 % al volumen en reposo, con lo que se crea una  
interfase dentro de la zona de contacto por encima de la  
cual la concentración de material de contacto es inferior  
a 0,1 libras/pie<sup>3</sup> (1,6 g/litro) y por debajo de la cual la  
concentración es mayor de 5,0 libras/pie<sup>3</sup> (80 g/litro). En  
25 este estado de expansión, el lecho en partículas se dice  
que ha sido ebullido. Los productos, vapor y líquido, son  
después separados de la zona de reacción para un nuevo tra-  
tamiento más adelante. En general, se ha descrito el uso  
de materia en partículas en forma de extruídos de diámetro  
30 comprendido entre 1/32 y 1/16" (0,80 y 1,59 mm) y de partí

383093



1970

1 culas microesféricas con un tamaño comprendido entre 20 y  
35 mallas (normas estadounidenses). Normalmente, con los  
sólidos de menor tamaño descritos, se considera una opera-  
ción de un solo paso mientras que con los catalizadores del  
5 tipo de extruidos mayores, se requiere una corriente reci-  
clada, interna o externa al reactor, con objeto de conse-  
guir velocidades suficientes para mantener la expansión  
del lecho. En cualquier caso, sin embargo, la naturaleza  
del sistema de lecho ebullido es tal que se consiguen per-  
10 files de temperatura y un control mejorados además de un  
contacto superior, con lo que puede efectuarse una desulfu-  
rización más eficiente.

Incluso con este tipo de sistema de contacto, he-  
mos encontrado que pueden surgir problemas ya que se ha ha-  
15 llado que las condiciones particulares de operación y la  
combinación de condiciones varía de forma crítica de una ali-  
mentación a otra. Así, salvo que se realicen unos ajustes  
especiales, con frecuencia es difícil llegar rápidamente  
a la combinación apropiada y óptima de condiciones para el  
20 procesado de una alimentación dada.

#### COMPENDIO DE LA INVERCION

Hemos encontrado un método mediante el cual pueden  
ser definidas rápida y fácilmente las condiciones críticas  
de operación para uso del sistema de lecho ebullido descri-  
25 to anteriormente para la desulfurización de gas-oils y ma-  
teriales de residuo pesados. Más especialmente, hemos pue-  
sto a punto una relación basada en las características de  
la alimentación, en la cinética de la desulfurización y en  
la edad y tipo del catalizador, que permiten definir exac-  
30 tamente la combinación de condiciones de operación requeri-



1 das para un nivel deseado de desulfurización de una ali-  
mentación dada, utilizando el sistema de lecho ebullido.  
Adicionalmente, esta relación permite ahora obtener los ni-  
veles óptimos de desulfurización para un material de alimen-  
5 tación dado.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un esquema de un reactor de lecho ebullido.

10 La Figura 2 es un gráfico que muestra el efecto de la temperatura del reactor sobre la velocidad de desulfurización.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el efecto de la desulfurización sobre la velocidad de desulfurización.

15 La Figura 4 es un gráfico que muestra el efecto de la edad del catalizador por etapa medido en barriles de aceite por libra de catalizador sobre A.

La Figura 5 es un gráfico parcial que muestra la relación entre la velocidad espacial y la temperatura para diferentes grados de desulfurización.

20 DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

En general, la desulfurización en lecho ebullido de un material de alimentación pesado como se ha descrito antes se realiza en la forma esquematizada en la Figura 1 y puede ser descrita como sigue:

25 El material de alimentación, que normalmente contiene por lo menos el 25 % en volumen de componentes que hierven por encima de unos 975°F (524°C) en 10 junto con hidrógeno en 16 y cualquier material reciclado en el conducto 30 es calentado en el calentador 12 y después introducido en  
30 la parte inferior del reactor 14. Este reactor será cargado

383093



1970

1       adecuadamente con un catalizador de desulfurización, tenien  
do las partículas de dicho catalizador una estrecha distri-  
bución de tamaños comprendida aproximadamente entre 20 y  
325 mallas (escala estadounidense). Puede introducirse con  
5       la alimentación en 13 una pequeña cantidad de catalizador  
limpio. Alternativamente, pueden utilizarse catalizadores  
en forma de partículas extruídas de un diámetro de 1/4" a  
1/32" aproximadamente (6,35 a 0,80 mm).

10       El catalizador puede ser cualquier tipo de material  
que pueda efectuar la hidrogenación de los compuestos de  
azufre de la alimentación. Son ejemplos particulares el  
molibdato de cobalto sobre alúmina, molibdato de níquel so-  
bre alúmina y wolframato de níquel sobre alúmina. Normalmen-  
te, el catalizador está constituido esencialmente por alú-  
15       mina promovida con metales y compuestos de metales seleccio-  
nados entre los grupos VIb y VIII del Sistema Periódico.

20       El flujo ascendente de líquido y gas a través del  
lecho de catalizador debe ser tal que tenga tendencia a  
expandir el lecho de catalizador por lo menos en un 10 %,   
calculado sobre el volumen del lecho con un flujo fluido y  
tal que las partículas se encuentren todas en movimiento  
al azar dentro del líquido. En este estado, son descritos  
como ebullidos. Como se afirma en la patente de Johanson  
antes citada, es relativamente fácil operar cualquier pro-  
25       ceso particular de forma que haga que la masa de material  
de contacto en el fluido se vuelva ebullida y calcular el  
porcentaje de expansión de la masa ebullida de cualquier  
serie dada de condiciones de reacción. En la mayoría de  
los procedimientos realizados de acuerdo con esta invención,  
30       el volumen expandido de la masa ebullida será mayor en más del

383093



1 10 % pero no mayor del 100 % del volumen de la masa sedi-  
mentada.

5 En las condiciones preferidas de temperatura, pre-  
sión, producción y composición del producto determinadas  
por la fórmula dada más adelante, se separa un efluente to-  
tal en 22 y se introduce en el separador 24. Los productos  
gaseosos son después separados como cabezas a través del  
conducto 26 y las colas son separadas a través del conduc-  
to 30. Una porción del material de colas puede ser recicla-  
10 da mediante la bomba 32 para ser introducida de nuevo con  
la alimentación. El material de colas del separador 24 que  
no es reciclado es separado a través del conducto 28 y pue-  
de ser sometido al tipo normal de tratamientos de fraccio-  
namiento y separación más adelante en el sistema.

15 Generalmente, se utilizan unas velocidades del lí-  
quido ascendente comprendidas aproximadamente entre 1 y 200  
galones por minuto y por pie<sup>2</sup> de espacio del reactor (40,4  
y 8100 litros por minuto y por m<sup>2</sup>), según el tipo de cata-  
lizador utilizado y la severidad particular deseada para el  
20 proceso. Generalmente, con los catalizadores de mayor tama-  
ño, es decir extruídos y partículas con diámetros compendi-  
dos aproximadamente entre 1/32 y 1/4" (0,80 y 6,35 mm), las  
velocidades del líquido requeridas para mantener el estado  
ebullido son superiores a 10 galones por minuto y por pie<sup>2</sup>  
25 de reactor (404 litros/minuto/m<sup>2</sup>). Por lo tanto, en este  
caso, el reciclado en el conducto 30 es utilizado para su-  
plementar la alimentación líquida limpia con objeto de man-  
tener la ebullición. Sin embargo, en el caso en que se uti-  
licen los catalizadores más finos, es decir los catalizado-  
30 res con un tamaño comprendido entre 60 y 270 mallas aproxi-

383093



1970

1 madamente, se considera una operación en una sola etapa y  
las velocidades del líquido ascendente requeridas están  
comprendidas normalmente entre 1 y 10 galones por minuto  
y por pie<sup>2</sup> de espacio de reacción aproximadamente (40,4 y  
5 404 litros/minuto/m<sup>2</sup>). Por lo tanto, con el catalizador  
más fino, no es necesario el reciclado para mantener el es-  
tado ebullido.

En general, se considera que las condiciones de reac-  
ción utilizadas en los procedimientos de desulfurización  
10 de este tipo pueden estar dentro de una gama de temperatu-  
ras comprendida entre 750° y 900°F aproximadamente (399 a  
482°C), con una presión total comprendida aproximadamente  
entre 800 y 3000 psig (56,2 a 211 kg/cm<sup>2</sup>), un caudal de hi-  
drógeno comprendido aproximadamente entre 1000 y 10.000 SCF  
15 por barril (28 a 280 m<sup>3</sup> por barril) y con una velocidad es-  
pacial total superior a 0,25 V<sub>F</sub>/hora/V<sub>r</sub>.

Hemos encontrado que en el tratamiento de hidrodesul-  
furización catalítica de los aceites pesados en el tipo de  
sistema y bajo las condiciones antes descritas, la veloci-  
20 dad de desulfurización del material de alimentación está de-  
terminada por dos factores. En primer lugar, la velocidad  
a la cual el azufre contenido en la alimentación, es decir  
los compuestos orgánicos sulfurados, es absorbido sobre la  
superficie del catalizador a las temperaturas y presiones  
25 reinantes en la zona de reacción; y en segundo lugar, por  
la velocidad a la cual el azufre absorbido reacciona con  
el hidrógeno presente para formar sulfuro de hidrógeno ga-  
seoso. Por lo tanto, la velocidad global de desulfurización  
puede ser descrita para el sistema de reactor anterior por  
30 la siguiente fórmula:



$$\frac{1}{(U_f)} = \frac{1}{k} \left[ \frac{W_f - W_p}{0,6p^2 \times 10^{-6}} + \frac{W_f}{W_p} - 1 \right] \quad (1)$$

donde  $U_f$  = barriles por día de alimentación limpia de aceite pasados a través del reactor por libra de catalizador presente dentro del reactor

$k$  = constante de velocidad de reacción

$W_f$  = porcentaje ponderal medio de azufre en la alimentación limpia de aceite a cada fase del reactor

$W_p$  = porcentaje ponderal medio de azufre presente en el butano y en el líquido más pesado producido en cada fase del reactor

$p$  = presión parcial de hidrógeno dentro del reactor, psia.

En el proceso de desulfurización antes descrito, hemos encontrado que la constante de velocidad de reacción puede ser expresada como sigue:

$$k = 1,25 C_t C_s A \quad (2)$$

donde  $C_t$  = efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

$C_s$  = efecto del grado al cual el aceite es desulfurado sobre la velocidad de reacción

$A$  = actividad de un catalizador particular con una edad particular y para una alimentación particular.

Adicionalmente, hemos encontrado que  $C_t$  puede ser expresado como sigue:

$$\log_e C_t = 10,94389 - \frac{14.373,8}{T} \quad (3)$$

donde  $T$  = temperatura del reactor, °R. La relación gráfica para ésta ecuación se encuentra en la Figura 2.

También hemos encontrado que  $C_s$  para un sistema de

383093



GO. 1970

1 reactor único puede ser expresado como sigue:

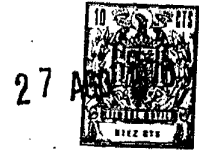
$$\text{Log}_e C_s = 0,518794 - 0,0121194 X \quad (4)$$

donde X = porcentaje ponderal de azufre separado del aceite.

5 La relación gráfica para esta ecuación se encuentra en la Figura 3.

En general, la constante de velocidad de reacción es una función de la temperatura, de la edad del catalizador, del tipo de catalizador y del material de alimentación particular que ha de ser desulfurado. Sin embargo, como los  
10 materiales de alimentación están constituidos por una amplia variedad de compuestos orgánicos sulfurados y hemos encontrado que la velocidad de eliminación del azufre de algunos de estos compuestos es considerablemente menor que la de otros compuestos, la velocidad global de desulfurización disminuye a medida que aumenta el porcentaje de desulfurización. Se observa en la Figura 3 que la velocidad global de reacción depende del porcentaje de eliminación de azufre de la alimentación. Así, es una función del grado de desulfurización que ha sido alcanzado y, en realidad, puede ser expresada como una constante de velocidad de reacción de primer orden. Por lo tanto, la velocidad de desulfurización disminuye a medida que disminuye el grado de desulfurización, es decir el nivel de azufre en una porción dada del material que está siendo procesado. En otras  
15 palabras, la velocidad media de desulfurización en un reactor en el que se desea una desulfurización del 25 % es mucho mayor que la velocidad media cuando se requiere una desulfurización del 80 %.

20 En un sistema reactor conteniendo dos o más fases, puede utilizarse  $C_s$  en la forma expresada para la primera  
25  
30



383093

1 fase.

Para las fases sucesivas, el valor medio de  $C_s$  para cada fase puede ser expresado como sigue:

5 
$$\log_e C_s = 0,43178 + 0,009065X - 0,0004383X^2 \quad (5)$$

"A" en la ecuación (2) se determina experimentalmente y es característica del material de alimentación, del catalizador y de la edad del catalizador dados. Puede obtenerse para un catalizador particular procesando la alimentación utilizando una unidad piloto o experimental, midiendo la cantidad de azufre separada de la alimentación e introduciendo los valores experimentales de temperatura, presión, velocidad espacial y concentraciones de azufre en la alimentación y en el producto en las ecuaciones 1 a 5 y resolviendo el valor de "A". La Figura 4 es una representación gráfica de valores de "A" determinados experimentalmente para diversas edades del catalizador para un residuo de vacío con un catalizador particular. En general, hemos encontrado que "A" varía entre 0,3 y 8 aproximadamente para los materiales de alimentación comprendidos dentro de la gama de interés comercial y para los catalizadores actualmente existentes. Además, hemos encontrado que la distribución en fases del catalizador tiene poco efecto sobre los valores de "A". Por distribución en fases del catalizador se entiende que se utilizan dos fases más pequeñas con teniendo la misma cantidad de catalizador que una fase mayor.

Así, utilizando la relación definida por las ecuaciones 1 a 5, es posible determinar para un material de alimentación dado y para un catalizador dado, antes del procesado efectivo, la severidad requerida, es decir la



383093

27 AG

1 velocidad espacial que será requerida para conseguir el  
porcentaje deseado de desulfurización de la alimentación.  
En particular, para un material de alimentación dado, con  
5 nuestra relación es posible desarrollar una familia de  
curvas como la mostrada en la Figura 5 para el procesado  
en un reactor de lecho ebullido y para definir los límites  
de eficiencia óptima para la desulfurización. La represeñ  
10 tación gráfica de la Figura 5 representa los cálculos uti-  
lizando una alimentación que contiene 6 % de azufre y un  
catalizador con una edad de 10 barriles por día y por li-  
bra y una presión parcial de hidrógeno de 2000 psig  
(140 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). De esta forma resulta posible  
15 obtener a partir de nuestra relación estas gráficas de tra-  
bajo que permitan predecir la mejor combinación de condicio-  
nes para una desulfurización óptima.

Aunque los ejemplos y la discusión anterior descri-  
ben una forma preferida de realización de la invención de  
los solicitantes, se admite que a partir de esta descrip-  
20 ción resultarán evidentes muchas modificaciones a los ex-  
pertos en la técnica y, por lo tanto, se entiende que nues-  
tra invención no está limitada solamente a los métodos,  
etapas o combinación o secuencias de etapas específicos  
descritos sino que cubre todas las etapas o métodos equi-  
valentes que pueden encontrarse dentro de los límites de  
25 las reivindicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

-----

-----



REIVINDICACIONES

1. En un procedimiento de hidrogenación para la desulfurización e hidrocrqueo de un material de alimentación líquido del tipo en el que la alimentación es pasada junto con un gas rico en hidrógeno en sentido ascendente a través de una zona de contacto que contiene un lecho compuesto por un agente de contacto en partículas, a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 700°F y 900°F (371° y 482°C) y presiones totales comprendidas aproximadamente entre 800 y 3000 psig (56 y 211 kg/cm<sup>2</sup>), un caudal de hidrógeno comprendido aproximadamente entre 1000 y 10.000 SCF/barril (28 y 280 m<sup>3</sup>/barril) siendo las velocidades del líquido y de los gases tales que el lecho se expande hasta un volumen como mínimo un 10 % mayor que su volumen en reposo y donde los efluentes gaseosos y líquidos son retirados de la zona de contacto, la mejora que consiste en ajustar la combinación de variables de operación del proceso en la forma definida por las ecuaciones siguientes, donde A está comprendido entre 0,3 y 8 según la alimentación, el tipo de catalizador y la edad del catalizador:

$$\frac{1}{(U_f)} = \frac{1}{1,25 C_t C_s A} \left[ \frac{W_f - W_p}{0,6_p^2 \times 10^{-6}} + \frac{W_f}{W_p} - 1 \right]$$

donde

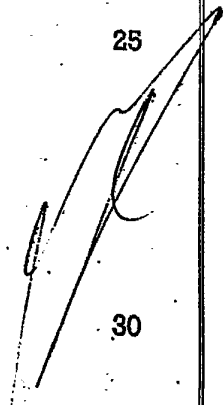
$$\text{Log}_e C_t = 10,94389 - \frac{14.373,8}{T}$$

y

$$\text{Log}_e C_s = 0,518794 - 0,0121194 X.$$

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la alimentación es un material seleccionado entre el grupo formado por gas-oils y residuos, incluidas las co-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



3830.93

27



1 las de destilación atmosférica del petróleo, colas de des-  
tilación a vacío del petróleo, aceite de pizarra, residuos  
de aceite de pizarra, arenas alquitranosas e hidrocarburos  
y residuos de hidrocarburos derivados de la hulla.

5 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el agente de contacto está compuesto por extruídos  
en partículas con diámetros comprendidos entre 1/32" y  
1/16" (0,80 y 1,59 mm).

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en  
el que la velocidad líquida en la zona de contacto es ma-  
yor de 10 galones por minuto y por pie<sup>2</sup> de reactor (404 li-  
tros/minuto/m<sup>2</sup>) y donde una porción del efluente líquido  
es reciclada a la zona de contacto para mantener dicha ve-  
locidad del líquido.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el agente de contacto es un sólido en partículas  
con un tamaño comprendido aproximadamente entre 20 y 325  
mallas (normas estadounidenses) y donde la velocidad del  
líquido en la zona de contacto está comprendida entre 1 y  
20 10 galones por minuto y por pie<sup>2</sup> de reactor aproximadamen-  
te (40,4 y 404 litros/minuto/m<sup>2</sup>).

25 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-  
dicaciones 1, 2, 3, 4 o 5, en el que el agente de contacto  
es un catalizador seleccionado entre el grupo formado por  
alúmina activada con metales y compuestos de metales se-  
leccionados entre los grupos VIb y VIII del Sistema Periód-  
dico.

30 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-  
dicaciones 1, 2, 3, 4 o 5, en el que existe más de una zo-



27

383093

na de contacto, pasando el efluente de la primera zona a cada zona posterior en serie, donde  $C_s$  para las zonas posteriores se determina a partir de la relación:

$$\log_e C_s = 0,43178 + 0,009065X - 0,0004383X^2.$$

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION PARA LA DESULFURACION E HIDROCRQUEO DE UN MATERIAL DE ALIMENTACION LIQUIDO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de quince páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 27 de agosto 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

1

5

10

15

20

25

30

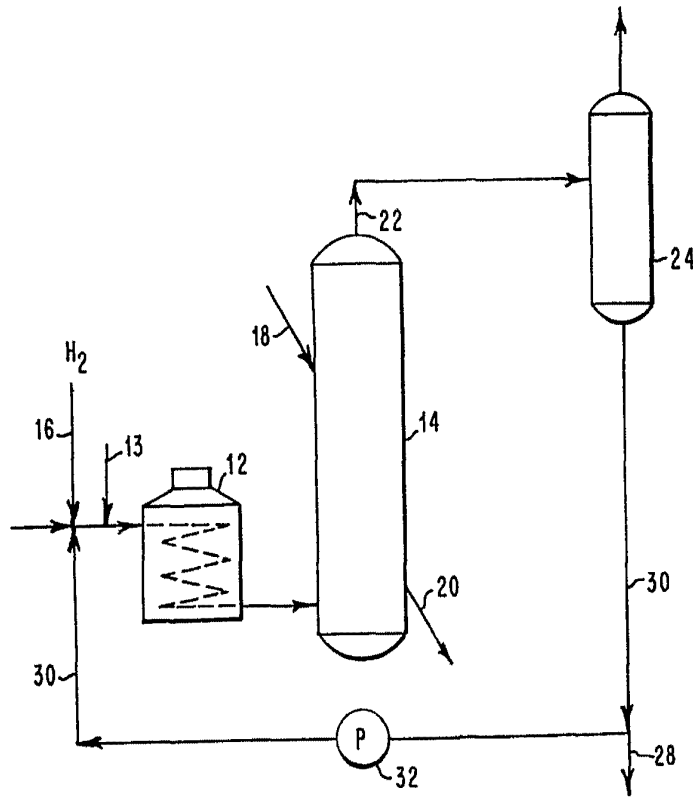


FIG. 1

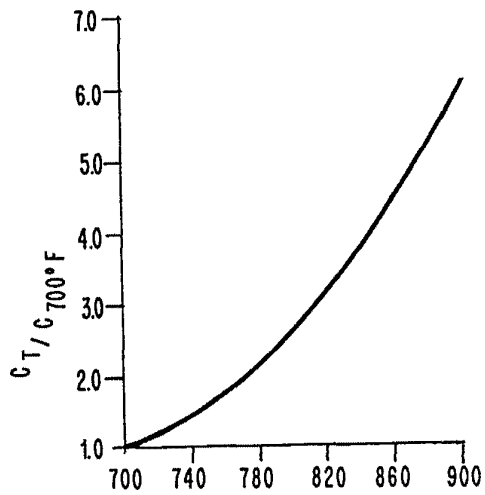
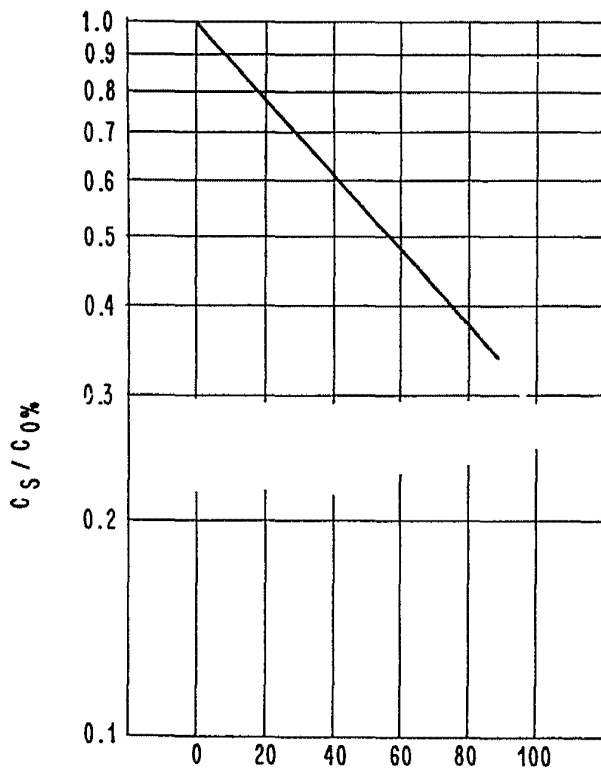
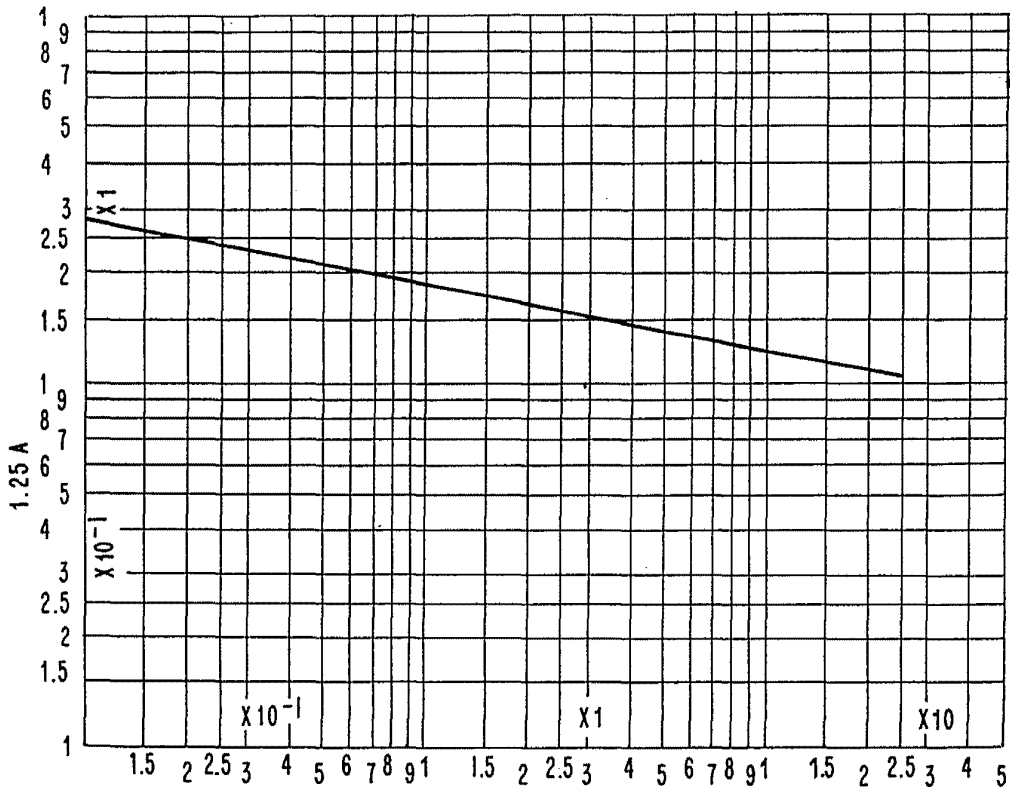


FIG. 2

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 27 DE Agosto DE 1970  
BERNARDO UNGRIA  
P. P.

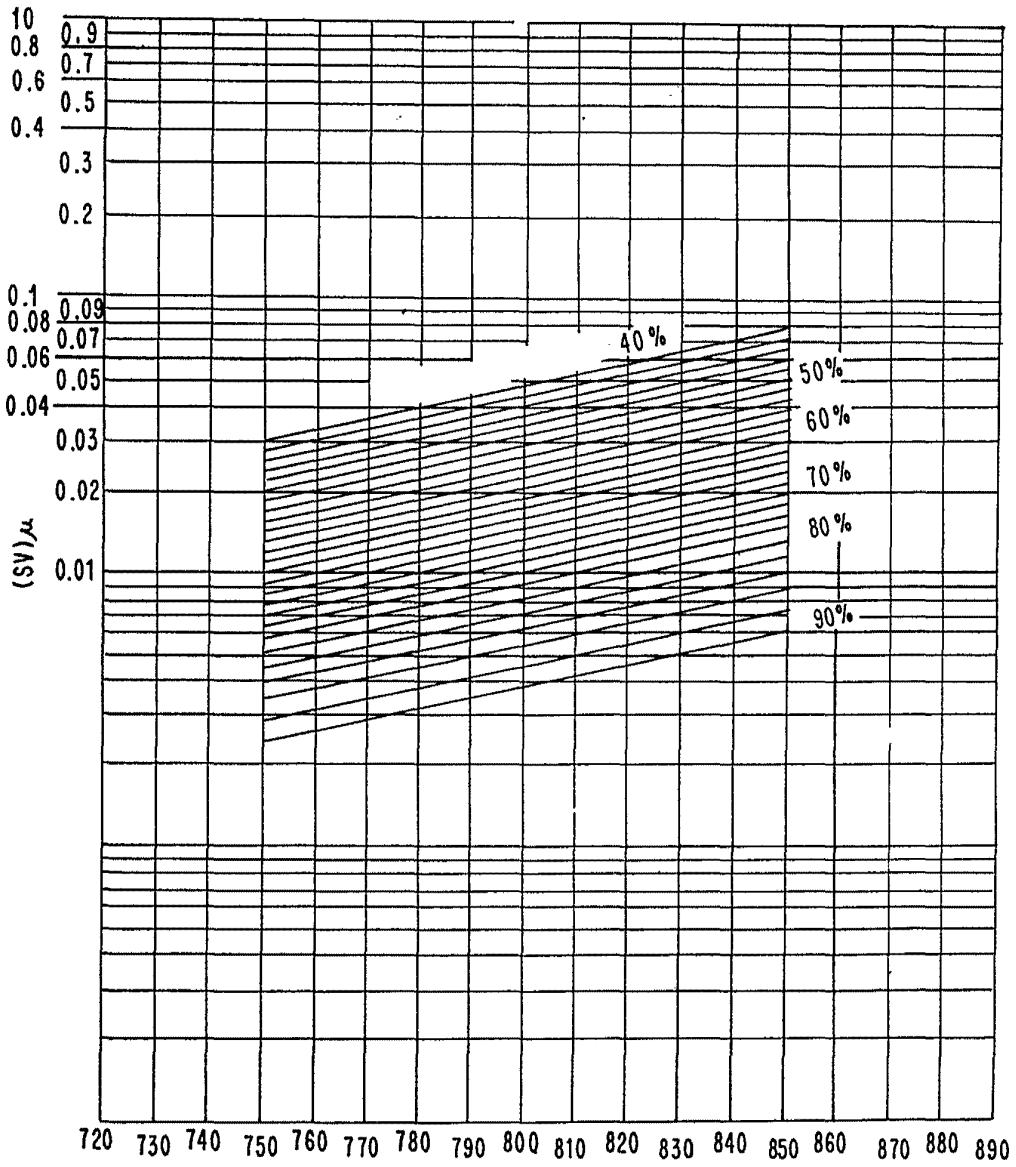


ESCALA VARIABLE  
MADRID, 27 DE agosto DE 1970  
BERNARDO UNGER  
P. P.



AGO. 1970

FIG. 5



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 27 DE agosto DE 1970  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.