

417688



P.- 55.184

U.S. 278.959

C10G//B015

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Gulf Building, 7th Avenue and Grant
Street, Pittsburgh, Pensilvania Estados Unidos de Améri
ca.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESULFURACION DE
UN MATERIAL DE HIDROCARBUROS"

(Clase Internacional C10g)

3.10.73.



Esta invención se refiere a un procedimiento para la hidrodeshulfuración de cargas de hidrocarburos empleando un catalizador que consta de un componente de hidrogenación soportado, activado con una cantidad menor de un metal del Grupo IV-B. Más particularmente, esta invención se emplea ventajosamente para el tratamiento de cargas que contienen residuos y específicamente de cargas que constan totalmente de componentes residuales.

Se ha sugerido con anterioridad en la técnica, efectuar la eliminación de azufre de cargas de hidrocarburos sometiendo éstas a tratamiento con hidrógeno en presencia de temperatura y presión elevadas mientras se ponen en contacto con un catalizador que contiene componentes de hidrogenación, tanto soportados como sin soportar. Son típicos entre los catalizadores sugeridos por la técnica anterior aquéllos que contienen metales del Grupo VI y del Grupo VIII, o sus óxidos y sulfuros, como componentes de hidrogenación, depositados sobre una diversidad de soportes bien conocidos tales como, por ejemplo, alúmina, kieselguhr, tamices moleculares zeolíticos, y otros materiales que poseen un área superficial elevada. Aún cuando estas técnicas sugeridas con anterioridad han sido efectivas en general en mayor o menor grado, todavía es deseable obtener un pro

25
3.10.73.



cedimiento de hidrodeshulfuración en el que la operación global sea más efectiva o más ventajosa desde el punto de vista económico.

5 Esta invención está dirigida hacia un procedimiento mejorado para la hidrodeshulfuración de materiales hidrocarbonados que hierven en general por encima de unos 204°C. El procedimiento de esta invención comprende poner en contacto el material hidrocarbonado con hidrógeno y un catalizador sustancialmente exento de fosfato que comprende un componente de hidrogenación, seleccionado del grupo que consta de metales del 10 Grupo VI y del Grupo VIII, sus óxidos y sulfuros, situado sobre un soporte no zeolítico, cuyo catalizador está activado con una cantidad menor de un metal del 15 Grupo IV-B.

Los materiales de alimentación adecuados para emplear en el procedimiento de esta invención incluyen todos los hidrocarburos que contienen una cantidad sustancial de componentes, es decir, más del 50% 20 en volumen, que hierven por encima de unos 204°C y de preferencia por encima de unos 260°C. Tales materiales pueden ser aceites crudos sintéticos tales como los que proceden de aceites de pizarras bituminosas, arena impregnada de brea y carbón, o crudos totales de petróleo o cualquier fracción individual de los mismos. Así 25 3.10.73.



pues, por ejemplo, la carga de alimentación puede ser un crudo de destilación primaria del que han sido separados solamente los materiales de punto de ebullición más bajo, tales como materiales que hierven en la zona de ebullición de la nafta, o puede ser una fracción residual que hierve sustancialmente por encima de 510°C. Semejantemente, puede ser cualquiera de las fracciones de destilado intermedio, tales como un aceite de horno que hierve entre unos 232° y unos 343°C, o un gasoil que hierve entre unos 343° y unos 510°C. Preferiblemente, sin embargo, este procedimiento emplea una carga de alimentación que contiene una cantidad sustancial de componentes residuales, contaminantes asfálticos y componentes metalíferos. En general, se encuentra que este procedimiento se hace más ventajoso en el tratamiento de cargas en las que tales componentes, contaminantes y compuestos comprenden una proporción aumentada de la carga total. Por consiguiente, se ha encontrado que este procedimiento es particularmente ventajoso en el tratamiento de fracciones residuales que hierven sustancialmente por encima de 510°C.

En relación con esto, ha de entenderse que las expresiones "residual", "residuo" o "componentes residuales", cuando se usan en esta Memoria, describen la porción del aceite crudo vaporizable con la ma-

25
3.10.73.



yor dificultad, que normalmente no puede ser destilada en ausencia de vacío, sin que ocurra la descomposición del material. Es indicativo de tales componentes residuales un Número de Carbón de Conradson habitualmente superior a 1 aproximadamente. Tal fracción residual puede ser obtenida típicamente mediante destilación en vacío, es decir, productos de colas de la torre de vacío.

5
10
15
20
Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador empleado en este procedimiento no debe contener sustancialmente fosfatos. Aún cuando puede ser tolerada la presencia de fósforo o fosfatos en el catalizador sobre el nivel contaminante, es decir, menos de 0,5% en peso aproximadamente y de preferencia menos de 0,1% en peso aproximadamente, se desea que no haya presente fosfatos en absoluto. Se ha encontrado que niveles de fosfato tan bajos incluso como 1% en peso aproximadamente, tienen un efecto adverso sobre la actividad catalítica y un contenido de fosfato que se acerque al 2% en peso es completamente inaceptable.

25
El soporte empleado en el catalizador puede ser cualquier óxido refractario no zeolítico que tenga un área superficial superior a 3 m²/g tal como alúmina pura, una denominada alúmina estabilizada con sílice que contiene hasta 5% en peso aproximadamente de sílice basado en el soporte de sílice, geles de sílice,

3.10.73.



vidrio boro-silicatado lixiviado con ácido y espinelas, por ejemplo aluminato de magnesio. Preferiblemente, sin embargo, este procedimiento emplea un soporte de alúmina exento de sílice. Adicionalmente, se prefiere que el

5 soporte esté sustancialmente exento de la incorporación en él de óxidos metálicos refractarios distintos de la alúmina, tales como óxido de torio, óxido de boro, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, etc, aun cuando se añadan al catalizador total metales

10 del Grupo IV-B. En cualquier caso, la alúmina preferida empleada en este procedimiento no es una zeolita sino más bien es del tipo más tradicional denominado a veces alúmina amorfa.

El componente de hidrogenación empleado

15 con el catalizador de este procedimiento puede ser uno de, o una combinación de metales del Grupo VI y del Grupo VIII o sus óxidos o sulfuros. Se prefiere emplear catalizadores que contienen una combinación de componen

20 tes metalíferos del Grupo VI y del Grupo VIII y, en particular, se prefiere emplear tales componentes en una proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI de 1:0,3 por lo menos, de preferencia 1:0,5 por lo menos y más preferiblemente de 1:1,0 por lo menos. En general, este procedimiento no emplea tales

25 catalizadores con una proporción atómica de metal del

3.10.73.



Grupo VIII a metal del Grupo VI superior a 1:5 aproximadamente, preferiblemente una proporción atómica de menos de 1:3,5 aproximadamente y más preferiblemente una proporción atómica de menos de 1:2,5 aproximadamente.

5 Un catalizador particularmente preferido contiene los metales del Grupo VIII y Grupo VI en una proporción atómica de menos de 1:1,75 aproximadamente. Además, los catalizadores de esta invención tienen un contenido total de metales del Grupo VI más Grupo VIII de 5% en peso

10 aproximadamente por lo menos, basado en el catalizador total y de preferencia de 8% en peso aproximadamente, por lo menos. Por regla general, este procedimiento, no emplea catalizadores que contienen más de 30% en peso aproximadamente de metales y habitualmente restringe el

15 contenido total de metales del Grupo VI y del Grupo VIII a menos de 20% en peso aproximadamente. Los catalizadores preferidos para su empleo en este procedimiento pueden constar de combinaciones de metales del grupo del hierro y de metales del Grupo VI tales como molibdeno

20 y wolframio. De los metales del grupo del hierro se prefiere emplear cobalto y níquel, siendo el níquel particularmente preferido, y de los metales del Grupo VI se prefiere emplear molibdeno. Además, se prefiere no usar cromo en ausencia de otros metales del Grupo VI. Son

25 ilustrativos de catalizadores particularmente preferi-

3.10.73.



dos para usar en esta invención, combinaciones de níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno.

5 También es un requisito de esta invención que el catalizador empleado esté activado con un metal del Grupo IV-B, es decir, titanio, zirconio o hafnio. Por consiguiente, se emplean catalizadores que contienen por lo menos 1% en peso de metal del Grupo IV-B basado en el catalizador total y que contienen de preferencia por lo menos 2,5% en peso aproximadamente. Aún cuando
10 no parece existir límite superior alguno sobre la cantidad máxima de metal del Grupo IV-B que puede ser empleada, no parece existir ventaja alguna empleando más del 10% en peso, aproximadamente, basado en el catalizador total, de tal metal. De preferencia este procedimiento
15 emplea catalizadores que contienen menos de 8% en peso aproximadamente, de metal del Grupo IV-B. De los metales del Grupo IV-B (titanio, zirconio y hafnio), se prefiere emplear titanio y zirconio, siendo especialmente preferido el titanio.

20 Los catalizadores empleados en este procedimiento pueden producirse mediante cualquiera de los procedimientos bien conocidas en la técnica, en tanto en cuanto tales procedimientos cumplan con los criterios anteriormente establecidos. Así pues, por ejemplo,
25 una técnica que diera como resultado la incorporación

3.10.73.



de titanio en la masa del soporte, tal como por ejemplo, dispersión a través del gel o sol precursor o precipitación en él, no sería la técnica más preferida. En efecto, el metal del Grupo IV requerido en esta invención se añade preferiblemente al catalizador una vez calcinado el soporte de alúmina. En relación con esto, se prefiere añadir el metal del Grupo IV-B mediante la técnica de impregnar la alúmina calcinada. Convenientemente, los metales del Grupo VI y del Grupo VIII pueden añadirse también a la alúmina calcinada mediante impregnación.

Las condiciones operatorias empleadas en el procedimiento de esta invención comprenden una temperatura entre unos 260°C y unos 538°C, preferiblemente situada en el intervalo entre unos 316° y unos 427°C y más preferiblemente entre unos 343° y unos 399°C. La velocidad espacial puede estar comprendida entre unos 0,25 y 10,0 volúmenes aproximadamente de material de carga por volumen de catalizador por hora y, de preferencia, está comprendida entre 0,5 y 5,0 aproximadamente. La velocidad de alimentación de hidrógeno empleada está comprendida entre 8,9 aproximadamente y 178 metros cúbicos en condiciones normales, aproximadamente, por 100 litros (MCN/100 L) de material alimentado, preferiblemente entre 17,8 y 142,4 MCN/100 L, aproximadamente, y más preferiblemente entre 35,6 y 106,8 MCN/100 L aproximada

3.10.73.



mente. La presión empleada en el procedimiento de esta invención puede estar comprendida entre unos 7 y unos 350 kg/cm² man. Cuando se trata un material de carga destilado, es decir, uno que no contiene sustancialmente componentes residuales, el intervalo extenso mencionado es satisfactorio. Preferiblemente, sin embargo, se emplean presiones comprendidas entre unos 35 y unos 210 kg/cm² man. Cuando se trata un material de carga que contiene residuos, tal como, por ejemplo, un crudo reducido (colas de torre a presión atmosférica) o una carga residual que hierve por encima de unos 510°C (colas de torre de vacío), se prefiere emplear presiones comprendidas entre 17,5 y 175 kg/cm² man. y más preferiblemente emplear presiones inferiores a unos 140 kg/cm² man. Se ha encontrado también que pueden emplearse satisfactoriamente presiones inferiores a unos 70 kg/cm² man e incluso inferiores a 56 kg/cm² man, para tratar materiales que contienen sustancias residuales, conforme al procedimiento de esta invención. Esta capacidad de emplear presiones relativamente bajas cuando se tratan materiales que contienen sustancias residuales conforme a esta invención, proporciona varias ventajas. Como podrá comprenderse con facilidad, el uso de presiones bajas permite el uso de recipientes de reacción menos costosos. Sorprendentemente, sin embargo, se

11.10.73.



ha encontrado que los catalizadores empleados en este procedimiento envejecen sumamente bien en el tratamiento a baja presión de materiales que contienen residuos.

5 Con objeto de ilustrar esta invención con mayor detalle se hace referencia a los ejemplos que riguran a continuación.

Ejemplo 1

10 Se preparó un catalizador que constituye el catalizador preferido de esta invención, calcinando en aire 500 cc de una alúmina disponible comercialmente, durante 16 horas a 538°C. El peso de la alúmina calcinada era de 309,5 gramos. Se preparó una primera solución de impregnación disolviendo 59,15 gramos de paramolibdato amónico y 26 cc de hidróxido amónico en 289,3 cc de
15 agua destilada. Esta primera solución de impregnación se empleó después para impregnar la alúmina calcinada vertiendo la solución sobre la alúmina mezclando continuamente. Después de esta primera impregnación, el catalizador se secó en estufa durante 16 horas a 121°C.

20 Se preparó una segunda solución de impregnación disolviendo 77,93 gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 229,72 cc de agua destilada. Esta segunda solución de impregnación se empleó para impregnar el material que contenía molibdeno, secado en estufa, vertiendo la segunda solución de impregnación sobre el soporte, mez-

25
3.10.73.



clando continuamente. Después de esta segunda impregnación, el catalizador se secó en estufa a 121°C durante 16 horas y después se calcinó a 538°C durante 16 horas.

5 Se preparó una tercera solución de impregnación disolviendo 80,78 gramos de tetracloruro de titanio en 370 mililitros de n-heptano. Esta tercera solución de impregnación se empleó para impregnar el material calcinado que contenía molibdeno y níquel, bajo condiciones sustancialmente anhidras. Después de
10 la tercera impregnación, el catalizador se secó en estufa a 121°C durante 16 horas y se calcinó en aire a 538°C. durante 16 horas. El peso del catalizador final era 399,0 gramos y contenía nominalmente 8% en peso de molibdeno, 3% en peso de níquel y 5% en peso de titanio, todos basados en el catalizador total, proporcionando una proporción atómica de Ni/Mo de 1:1,6 aproximadamente.
15 mente.

Ejemplo 2

20 En este ejemplo se llevaron a cabo dos ensayos comparativos; uno empleando el catalizador del Ejemplo 1 y el otro ensayo empleando un catalizador comercial típico empleado para desulfuración y que contenía 0,5% en peso de níquel, 1% en peso de cobalto, y 8% en peso de molibdeno, todo basado en el catalizador total. Ambos catalizadores estaban soportados sobre la
25
3.10.73.



misma alúmina comercialmente disponible. El material de alimentación empleado en ambos ensayos fue un crudo de Kuwait reducido 50% que tenía un punto de 5% de 404°C aproximadamente y un punto de 10% de 410°C aproximadamente. El contenido de azufre promedio de este material de carga era de 4% en peso aproximadamente.

Las condiciones operatorias inicialmente empleadas en ambos ensayos de este ejemplo comprendían una presión de 35 kg/cm² man, una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros y una VELH de 0,5. En el ensayo efectuado empleando el catalizador de la presente invención, la temperatura de operación inicial era de 371°C, mientras que la temperatura de operación inicial en el ensayo efectuado empleando el catalizador comercial era de 382°C. Después de unas 45 horas, la temperatura de operación en el ensayo que incluye la presente invención, fue aumentada a 377°C y a unas 50 horas de operación el nivel de azufre de la carga tratada era nominalmente del 1% en peso (aproximadamente 1,04% en peso). En el ensayo efectuado empleando el catalizador comercial, el catalizador mostró que envejecía muy rápidamente y el contenido de azufre del producto había subido a un nivel de 1,24% en peso aproximadamente de azufre en unas 50 horas. La temperatura de operación se aumentó

3.10.73.



después desde 382°C a 388°C, en un esfuerzo por hacer disminuir tanto el contenido de azufre del producto como la velocidad de envejecimiento del catalizador. Tal aumento en la temperatura no pareció afectar a la velocidad de envejecimiento del catalizador, que aparentemente permanecía algo consistente, no obstante las condiciones de operación más rigurosas.

Al cabo de un período de 100 horas, el contenido de azufre del producto según el ensayo efectuado empleando el catalizador comercial, había subido a un nivel de 1,52% en peso aproximadamente. En contraposición a esto, el ensayo que incluye la presente invención dio lugar a un producto que contenía aproximadamente 1,0% en peso de azufre al cabo de un período de 93 horas.

Puede apreciarse según los datos anteriores, que incluso en esta etapa temprana de operación, el procedimiento de la presente invención pone de manifiesto una disminución de la estabilidad del catalizador mucho mayor que la obtenida con un catalizador de la técnica anterior.

Ambos ensayos fueron continuados bajo las mismas condiciones antes descritas, es decir una presión de 35 kg/cm² man., una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales.



les por 100 litros y una VELH de 0,5, empleándose una temperatura de 388°C con el catalizador de la técnica anterior y empleándose una temperatura de 377°C solamente, en el ensayo que incluye esta invención. En cualquier momento después de 320 horas de operación aproximadamente, el ensayo efectuado empleando el catalizador de la técnica anterior dio lugar a un producto que contenía más de 2,0% en peso de azufre y al cabo de un período de tiempo de 400 horas aproximadamente tal catalizador dio lugar a un producto que contenía 2,15% en peso de azufre aproximadamente. En contraposición a esto, el ensayo efectuado según esta invención dio lugar a un producto que contenía sólo 1,75% en peso de azufre aproximadamente al cabo de unas 432 horas, mientras se operaba a una temperatura 11°C más baja que la empleada con el catalizador comercial. En este punto se interrumpió el ensayo efectuado empleando el catalizador de la técnica anterior dado que estaba dando lugar a un producto que tenía un contenido de azufre inaceptablemente alto. El ensayo efectuado según esta invención, sin embargo, se continuó utilizando variaciones en las condiciones operatorias.

Por consiguiente, la temperatura de operación empleada en el ensayo efectuado según esta invención se aumentó desde 377°C a 388°C durante un período

3.10.73.

16
007-473
10 30 30 30
1973
BIZ CIE

de tiempo de 96 horas aproximadamente mientras se mantenían iguales la presión, la velocidad espacial y la velocidad de alimentación de hidrógeno. Esto dio por resultado la obtención de un producto que poseía un contenido de azufre promedio de 1,55% en peso aproximadamente. La presión de operación se aumentó después desde 35 a 70 kg/cm² man. mientras se mantenía una temperatura de 388°C, una VELH de 0,5 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. Esta operación se continuó durante un período de 160 horas aproximadamente durante cuyo tiempo el contenido de azufre del producto permaneció consistentemente inferior al 1,0% en peso.

Después de esto, se aumentó la velocidad espacial desde 0,5 a 1,0 VELH mientras se mantenía una temperatura de 388°C, una presión de 70 kg/cm² man., y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. Estas condiciones se mantuvieron durante un período de 96 horas aproximadamente, durante cuyo tiempo el contenido de azufre del producto permaneció consistentemente inferior a 1,45% en peso.

En este punto, las condiciones operativas empleadas en el ensayo según esta invención, se alteraron otra vez para volver a las condiciones emplea

3.10.73.



5 das al término de las primeras 432 horas de operación, es decir una presión de 35 kg/cm² man., una temperatura de 377°C, una VELH de 0,5 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. Estas condiciones fueron mantenidas durante un periodo de 112 horas. Al cabo de este periodo, igual a un total de unas 896 horas de paso de la corriente, el contenido de azufre del producto era inferior a 1,95% en peso de azufre, aproximadamente.

10 Ejemplo 3

En este ejemplo se llevaron a cabo cinco ensayos comparativos empleando como material de alimentación un crudo de Kuwait reducido 50% que contenía aproximadamente 4% en peso de azufre, es decir, el mismo material que se empleó en el Ejemplo 2. Las condiciones de operación empleadas en todos los ensayos comprendían una presión de 70 kg/cm² man., una temperatura de 371°C, una VELH de 1 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros de material de carga.

20 En uno de los ensayos se utilizó el mismo catalizador de desulfuración comercial, típico, empleado en el Ejemplo 2, y que contenía 0,5% en peso de níquel, 1% en peso de cobalto y 8% en peso de molibdeno, soportado sobre alúmina. En los otros cuatro ensayos de este

25
3.10.73.



ejemplo, se utilizaron catalizadores conforme a esta invención y que contenían níquel, molibdeno y titanio, con el mismo soporte de alúmina empleado en el catalizador comercial. Las proporciones de molibdeno, níquel y titanio eran diferentes en cada uno de estos 4 catalizadores. Los contenidos particulares de níquel, molibdeno y titanio, expresados como tanto por ciento en peso del catalizador total, la proporción atómica de metales del Grupo VIII a metales del Grupo VI y el contenido de azufre del producto al cabo de 100 horas de operación se muestran en la Tabla I que figura seguidamente. También se muestra en la Tabla I la composición del catalizador comercial y el contenido de azufre en el producto obtenido con tal catalizador al cabo de 40 horas.

15

Tabla I

<u>Mo</u>	<u>Ni</u>	<u>Ti</u>	<u>Co</u>	<u>GpVIII/GpVI</u>	<u>S</u>	
8	0,5	-	1	1:9,81	1,63 [®]	
8	8	3	-	1:0,61	1,60	
8	6	5	-	1:0,82	1,53	
20	8	6	3	-	1:0,82	1,46
8	3	5	-	1:1,63	1,32	

[®]ensayo terminado a las 40 horas.

De los datos anteriores se apreciará que el catalizador de desulfuración comercial, típico, dio lugar a un producto que contenía aproximadamente 1,63%

25
3.10.73.



en peso de azufre al cabo de sólo 40 horas de operación. El contenido de azufre en los productos obtenidos en los 4 ensayos conforme a esta invención son los resultados obtenidos después de un período de operación 2-1/2 veces mayor que el mostrado para el catalizador comercial. Así pues, se apreciará que el catalizador que contenía 8% de molibdeno, 3% de níquel y 3% de titanio, en el que la proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI era 1:0,61 dio lugar a un producto que poseía un contenido de azufre algo más bajo al cabo de 100 horas que el que proporcionó el catalizador comercial al cabo de sólo 40 horas. Similarmente, la mejora adicional en la desulfuración obtenida conforme a esta invención, se ilustra mediante el catalizador en el que la proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI tiene un valor de 1:0,82. Finalmente, puede apreciarse que el catalizador que contenía 8% en peso de molibdeno, 3% en peso de níquel y 5% en peso de titanio, y que tenía una proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI de 1:1,63, proporcionó un producto que poseía un contenido de azufre de sólo 1,32% en peso al cabo de 100 horas de operación.

Ejemplo 4

Se llevaron a cabo tres ensayos comparativos utilizando catalizadores que contenían níquel y molibdeno.

3.10.73.



libdeno soportados sobre una alúmina disponible comercialmente y empleando un crudo de Kuwait reducido 50% que tenía 4% de azufre, aproximadamente, como material de alimentación. De los tres catalizadores sólo dos con
5 tenían titanio y el contenido de níquel del catalizador se varió tanto dentro como fuera del intervalo más preferido de la presente invención. Estos tres catalizadores se emplearon por separado en tres ensayos diferentes empleando condiciones de operación que comprendían
10 una temperatura de 371°C, una presión de 70 kg/cm² man., una VELH de 1 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. La composición particular de cada uno de los tres catalizadores, junto con el contenido de azufre promedio de los productos obtenidos durante el periodo de 8 a 40 horas de cada ensayo se muestra en la
15 Tabla II que figura a continuación.

Tabla II

20	<u>% en peso</u>			<u>GpVIII/GpVI</u>	<u>Promedio de S, % en peso</u>
	<u>Mo</u>	<u>Ni</u>	<u>Ti</u>		
	8	1,5	-	1:3,27	1,46
	8	1,5	5	1:3,27	1,40
	8	3,0	5	1:1,63	1,15

Puede apreciarse, de los datos anteriores,
25 que un catalizador que contenía níquel y molibdeno pero
3.10.73.



que no contenía titanio era eficaz para dar lugar a un
producto que poseía un contenido de azufre promedio de
1,46% en peso. Puede apreciarse también que la adición
a tal catalizador de 5% de titanio fue eficaz para re-
ducir el contenido de azufre promedio del producto a
1,40% en peso. Sin embargo el tercer catalizador en el
que se encontraban presentes níquel y molibdeno en la
proporción preferida, conforme a esta invención y que
también contenía titanio, fue eficaz para dar lugar a
un producto que poseía un contenido de azufre de sólo
1,15% en peso. De ésto, se apreciará que la presencia
de titanio junto con la presencia de metales del Grupo
VI y del Grupo VIII en la proporción preferida produce
resultados particularmente ventajosos.

15

Ejemplo 5

Este ejemplo presenta datos comparati-
vos en relación con el empleo de catalizadores que uti-
lizan cada uno de los metales del grupo del hierro en
el procedimiento de esta invención. Los tres cataliza-
dores contenían 8% en peso de molibdeno, 5% en peso de
titanio y 3% en peso de uno de los metales del grupo
del hierro, y los catalizadores emplearon el mismo so-
porte de alúmina. El material de alimentación empleado
fue un crudo de Kuwait reducido 50% y las condiciones
de operación incluían una temperatura de 371°C, una

25

3.10.73.



presión de 70 kg/cm², una VELH de 1 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. La Tabla III que figura a continuación muestra el contenido de azufre, níquel y vanadio del material de alimentación así como también los datos correspondientes obtenidos de los productos durante el período de 40 a 48 horas de cada ensayo. Adicionalmente la Tabla III muestra el tanto por ciento de cambio en el contenido total de metales (ΔM), el tanto por ciento de cambio en el contenido de azufre (ΔS) y la proporción del tanto por ciento de cambio en el contenido de metales respecto al tanto por ciento de cambio en el contenido de azufre ($\frac{\Delta M}{\Delta S}$).

3.10.73.

3.10.73.

Tabla III

	<u>Material de alimentación</u>			<u>3% de Ni, 8% de Mo, 5% de Ti.</u>	<u>3% de Co, 8% de Mo, 5% de Ti.</u>	<u>3% de Fe, 8% de Mo, 5% de Ti.</u>
S, % en peso	4,13	1,21	1,37	2,33		
Ni, ppm en peso	19	11	8,1	7		
V, ppm en peso	58	14	13	14		
ΔM , % en peso	-	67,5	72,6	72,7		
ΔS , % en peso	-	70,7	66,9	43,6		
$\Delta M/\Delta S$	-	0,96	1,09	1,67		
GpVIII/GpVI		1:1,63	1:1,64	1:1,55		





Los datos de la tabla anterior muestran que los tres metales del grupo del hierro, cuando se emplearon en el catalizador de esta invención, son eficaces para reducir el contenido de azufre del material tratado. Sin embargo, se apreciará que los resultados obtenidos del catalizador que contenía cobalto son más similares a los obtenidos al usar el catalizador que contenía níquel, comparado con el catalizador que contenía hierro. Así pues, aún cuando los catalizadores que contienen níquel y cobalto son bastante eficaces en la eliminación de azufre, estos catalizadores permiten todavía que pase una cantidad significativa de metales a su través al producto, para la cantidad de azufre eliminada. Es decir, la proporción de $\frac{\Delta M}{\Delta S}$ es relativamente baja para estos catalizadores, mientras que la proporción $\frac{\Delta M}{\Delta S}$ para el catalizador que contiene hierro es relativamente alta. Esto es indicativo de una eliminación significativa de metales, para la cantidad de azufre eliminada. Por consiguiente, el catalizador que contiene hierro es eficaz para dar lugar a un producto de contenido de metales reducido, cuyo producto puede ser tratado con ventaja en operaciones sensibles a contenido de metales.

Ejemplo 6

En este ejemplo, se presentan datos como se muestra en el ejemplo 3.10.73.



parativos que ilustran la eficacia de la presente inven
ción para la obtención de un producto de contenido de
azufre sumamente bajo. En primer lugar se sometió a hi-
drodesulfuración un crudo de Kuwait reducido 50% que con-
5 tenía nominalmente 4% en peso de azufre aproximadamente,
empleando una presión de 140 kg/cm² man. y un cataliza-
dor que contenía 0,5% en peso de níquel, 1% en peso de
cobalto y 8% en peso de molibdeno, situados sobre un
soporte de alúmina al objeto de dar origen a un produc-
10 to que contenía nominalmente 1% en peso de azufre. La
fracción de 371°C+ de este producto, que contenía 1,09%
en peso de azufre, se empleó como material de carga pa-
ra dos ensayos separados. En ambos ensayos, la tempera-
tura empleada fue de 360°C, la presión total de 138,6
15 kg/cm² man., la concentración de la corriente gaseosa
era 95% de hidrógeno y la velocidad de alimentación de
hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales
de hidrógeno por 100 litros de material de alimentación.

En un ensayo, el catalizador empleado era
20 el mismo de 0,5% en peso de níquel, 1% en peso de cobal-
to y 8% en peso de molibdeno mencionado inmediatamente
antes, y la velocidad espacial fue de 0,5 volúmenes de
material de alimentación por volumen de catalizador
por hora. En el otro ensayo según esta invención, el
25 catalizador empleado tenía 3% en peso de níquel, 5% en

3.10.73.



5 peso de titanio y 8% en peso de molibdeno dispuestos sobre un soporte de alúmina y la velocidad espacial horaria de líquido fue de 0,88 volúmenes de material de alimentación por volumen de catalizador por hora. La Tabla IV que figura a continuación muestra el contenido de azufre en los productos de los ensayos registrados a diversos tiempos durante el curso de los ensayos.

Tabla IV

10	<u>Tiempo</u>	<u>Catalizador comercial (% en peso de azufre)</u>	<u>Presente invención (% en peso de azufre)</u>
	16 horas	0,25	0,37
	24 horas	0,32	0,36
	32 horas	0,36	0,36
	40 horas	0,38	0,37
15	48 horas	0,39	0,36

De los datos anteriores, puede apreciarse que cuando se emplea un catalizador comercial típico, hay una desactivación bastante rápida y severa durante el curso del ensayo, lo que demuestra una velocidad de envejecimiento insatisfactoria. A diferencia de esto, el procedimiento de esta invención fue capaz de proporcionar un producto de contenido de azufre relativamente bajo sin envejecimiento aparente o deterioro del catalizador. Se indica además que el procedimiento de esta invención fue capaz de proporcionar estos resultados

25
3.10.73.



cuando se utilizó una velocidad espacial más de 75% superior a la empleada con el catalizador comercial. La extrapolación de estos datos indica que el procedimiento de esta invención es capaz de dar lugar a un producto que contiene menos de 0,3% en peso de azufre, aproximadamente, cuando se opera a una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5 aproximadamente.

Ejemplo 7

Se llevaron a cabo ensayos comparativos empleando una diversidad de catalizadores del tipo requerido en el procedimiento de esta invención. En todos los ensayos de este ejemplo, el material de alimentación empleado fue colas de torre de destilación a presión atmosférica que tenía un punto de ebullición de 5% de 405°C, un punto de ebullición del 50% de 528°C y un contenido de azufre de 4% en peso. De modo semejante, se emplearon las mismas condiciones de hidrodesulfuración en todos los ensayos e incluían una temperatura de 371°C, una presión de 70 kg/cm² man., una velocidad espacial horaria de líquido de 1 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. El catalizador empleado en todos los ensayos de este ejemplo contenía 3% en peso de níquel, 5% en peso de metal del Grupo IVB y cantidades variables de un metal del Grupo VI, todos situados

3.10.73.



sobre el mismo soporte de alúmina. Los componentes meta
líferos particulares de los diversos catalizadores y
sus proporciones atómicas de metal del Grupo VIII res-
pecto al metal del Grupo VI junto con el contenido de
5 azufre del producto obtenido al cabo de diversos tiem-
pos durante el período de paso de la corriente, se mues-
tran en la Tabla V que figura a continuación.

3.10.73.

3.10.73.

Tabla V

GpVIII/GpVI	5% de Ni 4,53% de Cr 5% de Ti		3% de Ni 15,3% de W 5% de Ti		3% de Ni 8% de Mo 5% de Ti		3% de Ni 8% de Mo 5% de Zr	
	1:1,63	1:1,62	1:1,63	1:1,63	1:1,63	1:1,63	1:1,63	

Tiempo, paso de la corriente
(Horas) S, % en peso

12	3,44	1,27	1,10	1,48			
20	3,44	1,32	1,16	1,47			
28	3,38	1,32	1,12	1,48			
36	3,36	1,34	1,18	-			
44	3,48	1,44	1,17	1,52			
52	3,43	1,52	1,14	1,62			
60	3,42	1,50	1,22	1,65			
68	3,64	1,53	1,30	1,67 (69 hrs.)			
76	3,52	1,56	1,27	1,74 (79 hrs.)			
84	3,57	1,63	1,27	-			
92	3,63 (91 hrs.)	1,59	1,28	1,77 (89 hrs.)			
102	-	-	1,38	1,86 (99 hrs.)			



16
1973

Según la tabla anterior, podrá apreciarse que el catalizador empleado en todos los ensayos tenía sustancialmente la misma proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI, es decir nominalmente alrededor de 1:1,6. Además podrá apreciarse que el metal del Grupo IVB, zirconio, fue eficaz para proporcionar una velocidad de envejecimiento mejorada conforme a la presente invención, aún cuando el zirconio no era tan eficaz del todo como el titanio. De aquí, la base para la preferencia en la presente invención para el titanio sobre el zirconio.

De modo semejante se apreciará que cuando se emplea wolframio en lugar de molibdeno pero en la misma proporción atómica con respecto al níquel, el catalizador es ligeramente menos activo que el catalizador que contiene molibdeno, preferido. Sin embargo, por otra parte, el empleo de cromo como único metal del Grupo VI proporcionó un catalizador que era sustancialmente menos activo que cualquiera de los catalizadores que contenían molibdeno o wolframio. De aquí, por tanto, la preferencia en la presente invención para molibdeno sobre wolframio como el metal del Grupo VI y la preferencia para molibdeno o wolframio sobre el cromo. En efecto, se encontró deseable no emplear cromo solo como única fuente de metal del Grupo VI.

25
3.10.73.



Debe apuntarse, sin embargo, que incluso cuando se emplea el componente de cromo claramente menos activo, la utilización de titanio conforme con este procedimiento fue eficaz para proporcionar una velocidad de envejecimiento disminuida.

Ejemplo 8

Los datos de este ejemplo sirven para demostrar que los catalizadores que emplean un soporte zeolítico no son activados eficazmente por un metal del Grupo IVB para la hidrodeshidrosulfuración. Para ilustrar esta distinción, se duplicó un catalizador de la técnica anterior. Específicamente, se produjo el catalizador de titanio-níquel-molibdeno sobre zeolita descrito en el Ejemplo 1 de la Patente de EE.UU. No 3.592.760. En esta preparación, se suspendió en agua una zeolita Y amónica comercialmente disponible que contenía 1,6% en peso de Na_2O , y después se trató del modo descrito en el Ejemplo 1 de la patente con objeto de incorporar el titanio, molibdeno y níquel. Después de granular, el catalizador se calcinó a 538°C .

Se preparó un segundo catalizador conforme a esta invención impregnando una alúmina comercial. Después de esto, el material impregnado se secó y calcinó proporcionando un catalizador del tipo requerido en este procedimiento. En la preparación de ambos catalizadores.

3.10.73.



lizadores la cantidad de titanio, níquel y molibdeno empleada era la cantidad estequiométrica requerida para producir 5,6% de TiO_2 , 8,9% de MoO_3 y 5,5% de NiO , indicada para el catalizador del Ejemplo 1 en la patente. La Tabla VI que figura a continuación muestra los contenidos de metal y de óxido metálico así como también las proporciones atómicas de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI de los dos catalizadores. Los valores para los catalizadores soportados sobre zeolita fueron obtenidos mediante fluorescencia de rayos X y se considera que son exactos hasta $\pm 20\%$. El contenido de metales indicado para el soporte de alúmina son niveles nominales basados en la cantidad de metales impregnada.

15

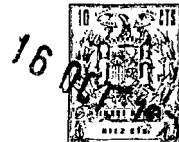
Tabla VI

	<u>Soporte de zeolita Y</u>	<u>Soporte de Al_2O_3</u>
Ti, % en peso	3,51	3,36
Ni	5,26	4,32
20 Mo	7,05	5,94
TiO_2	5,85	-
NiO	6,69	-
MoO_3	10,58	-
GpVIII/GpVI	1:0,82	1:0,84

25

Los catalizadores indicados en la Tabla VI

3.10.73.



anterior fueron sulfurados previamente a 316°C con una mezcla de H₂S-H₂ 10:90 y se emplearon porciones de los mismos en una serie de ensayos comparativos utilizando materiales de carga diferentes y empleando una diversidad de condiciones. En la primera serie de ensayos se sometió a hidrosulfuración un aceite de horno que hervía nominalmente en el intervalo comprendido entre 204°C aproximadamente y 343°C aproximadamente empleando condiciones de operación de una presión de 35 kg/cm² man., una velocidad espacial horaria de líquido de 3 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 35,6 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. Las temperaturas de operación y las inspecciones de productos durante períodos de operación se muestran en la Tabla VII que figura a continuación.

3.10.73.

3.10.73.

Tabla VII

Material de
alimentación

Soporte de alúmina Soporte de zeolita Y
316 316 343 371

Temp. °C

Tiempo de paso de la corriente (Horas)

4-28 77-100 4-28 32-56 76-100

Inspecciones:

Peso específico (oAPI)

Azufre (% en peso)

ΔS, %

Nitrógeno (ppm)

Tipo de hidrocarburo (FIA)

Aromáticos

Olefinas

Saturados

Destilación, °C
ASTM D-86, °C

Punto de Ebullición inicial

Punto final

10%

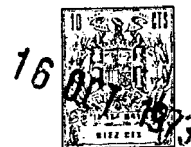
50%

90%

22,6	26	25,7	24,2	24,7	25,5
0,87	0,16	0,17	0,45	0,34	0,23
	81,6	80,4	48,2	60,9	73,6
255	112	144	135	94,3	37
	78	84	80,0	83	81
	1	1	1,0	0	1
	21	15	19,0	17	18
207	192	201	196	193	197
342	344	344	347	348	344
243	234	234	235	234	229
278	271	271	276	274	272
319	317	315	321	321	318

- 34 -





Según los datos anteriores, se apreciará que durante el período de 4 a 28 horas, el catalizador de la presente invención efectuó algo más de 80% de desulfuración aproximadamente cuando se trató un aceite de horno en las condiciones de operación anteriores y a una temperatura de 316°C. En un periodo de tiempo comparable y bajo condiciones idénticas, el catalizador zeolítico que contenía titanio efectuó solo el 48% de desulfuración aproximadamente. Además, se apreciará que durante el período comprendido entre 77 y 100 horas de operación, cuando se empleó una temperatura de 316°C, el catalizador no zeolítico de este procedimiento todavía era capaz de efectuar el 80% de desulfuración aproximadamente. A diferencia de esto, el catalizador zeolítico durante un período de operación comparable y empleando una temperatura 55°C superior sólo fue capaz de efectuar todavía una desulfuración de 73% aproximadamente. Así pues, se apreciará que el catalizador soportado sobre alúmina requerido en este procedimiento, aún cuando no la forma más preferida de tal catalizador, demuestra todavía un grado de estabilidad sumamente elevado, como indica su desactivación extremadamente pequeña, y que durante el período de paso de corriente comprendido entre unas 77 y unas 100 horas, el catalizador requerido en este procedimiento es más activo que su opo-

5
10
15
20
25

3.10.73.



nente de base zeolítica a 55,6°C más.

A continuación, se emplearon porciones de cada uno del catalizador soportado sobre zeolita y del catalizador soportado sobre alúmina, en la hidrosulfuración de un gasoil de vacío que hervía nominalmente en el intervalo comprendido entre unos 343°C y 532°C y que tenía un punto de 10% de 342°C, un punto de 50% de 425°C y un punto final de 538°C. Las condiciones de operación empleadas en ambos ensayos incluyen una temperatura de 357°C, una presión de 70 kg/cm² man. una velocidad espacial horaria de líquido de 3 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 445 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros. La Tabla VIII que figura seguidamente muestra el material de alimentación y las inspecciones del producto durante el periodo de operación de paso de corriente indicado.

3.10.73.

3.10.73.

Tabla VIII

	<u>Material de ali-</u> <u>mentación</u>	<u>Soporte de</u> <u>alúmina</u>	<u>Soporte de</u> <u>zeolita Y</u>
Tiempo de paso de corriente (Horas)		40-64	36-68
Inspecciones:			
Peso específico (gAPI)	24,1	28,5	26,2
Azufre (% en peso)	2,74	0,63	1,76
ΔS , %		77,0	35,7
Nitrógeno (% en peso)	0,069	0,056	0,069
Tipo de hidrocarburo (FIA)			
Aromáticos (% en vol.)	46,8	44,3	46,3
Saturados (% en vol.)	48,5	55,7	53,7





Una vez más, se apreciará que el cataliza
dor de este procedimiento soportado sobre alúmina, fue
eficaz para proporcionar un grado elevado de desulfura-
ción mientras que el catalizador soportado sobre zeolita
5 falló en proporcionar un nivel satisfactorio de desulfu-
ración. Se apreciará además que la capacidad del catali-
zador basado en zeolita para efectuar la desulfuración
muestra disminuir a medida que aumenta el intervalo de
ebullición del material de alimentación.

10 En otra comparación, se llevaron a cabo
tres ensayos separados. En un ensayo, el catalizador em-
pleado era el soporte basado en alúmina requerido en el
procedimiento de esta invención. En los otros dos ensa-
yos, el catalizador empleado fue el catalizador soporta-
15 do sobre zeolita. En los tres ensayos, la carga de ali-
mentación empleada fue colas de torres de destilación
a presión atmosférica que tenía un punto de 5% de 405°C
y un punto de 50% de 528°C, y la velocidad de alimenta-
ción de hidrógeno era de 89 metros cúbicos en condicio-
20 nes normales/100 litros. Las condiciones de operación
particulares de temperatura, presión y velocidad espa-
cial empleadas en cada ensayo se indican en la Tabla
IX que figura a continuación junto con el material de
alimentación y las inspecciones de los productos.

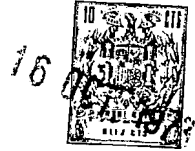
3.10.73.

3.10.73.

Tabla IX

	<u>Material de alimentación</u>	<u>Soporte de alúmina</u>	<u>Soporte de zeolita Y</u>
Temperatura		371°C	427°C
Presión		70 kg/cm ² . man	70 kg/cm ² man 98 kg/cm ² man.
Velocidad espacial		1 VELH	1 VELH 2 VELH
Tiempo de paso de la corriente (Horas)		40-64	36-72
Inspecciones:			
Peso específico (gAPI)	15,0	19,7	16,3 15,5
Azufre (% en peso)	4,0	1,47	3,33 3,34
Δ S, %		63,25	16,75 16,5
Nitrógeno (% en peso)	0,23	0,23	0,23 0,25
Hidrógeno (% en peso)	10,82	11,88	11,36 11,18
Insoluble de C ₅ (% en peso)	6,67	2,13	5,40 6,69
Níquel (ppm)	16	12	15 14
Vanadio (ppm)	52	16	37 23

1 39 1



16



Puede apreciarse, al comparar los resultados mostrados en la Tabla IX anterior para los ensayos que utilizan una temperatura de operación de 371°C, etc. que el catalizador soportado en alúmina del procedimiento de esta invención es eficaz para proporcionar una de sulfuración sustancial mientras que en condiciones de operación idénticas el catalizador soportado sobre zeolita era capaz de efectuar un grado casi insignificante de desulfuración. El tercer ensayo mostrado en la Tabla IX anterior se efectuó para determinar el efecto de emplear condiciones de operación de temperatura, presión y velocidad espacial que corresponden a las mostradas en la Patente de EE.UU. 3.592.760 en el caso de que la disparidad creciente en los resultados de sulfuración pudiera ser causada posiblemente por la selección de condiciones de operación que se prefiere en el procedimiento de esta invención. Se apreciará, sin embargo, que el empleo de las mismas temperatura, presión y velocidad espacial empleada en la patente, no mejora en modo alguno los resultados obtenidos con el catalizador soportado sobre zeolita. Si hubiera alguna diferencia, podría apreciarse que el empleo de tales condiciones de operación ocasionaron un ligero deterioro en los resultados.

25
3.10.73.

Finalmente, se llevaron a cabo dos ensa-



yos de hidrodesulfuración comparativos empleando colas de torre de vacío que hervían, en general, por encima de 510°C respecto al material de alimentación. En un ensayo el catalizador empleado fue el catalizador basado en alúmina, activado, requerido por el procedimiento de esta invención, mientras que en otro ensayo, se empleó el catalizador basado en zeolita, que contenía titanio. En ambos ensayos, las condiciones de operación fueron idénticas a las empleadas en la Patente de EE.UU.

5
10
15
3.592.760 e incluían una temperatura de 427°C, una presión de 98 kg/cm² man. una VELH de 2 y una velocidad de alimentación de hidrógeno de 213,6 metros cúbicos en condiciones normales/100 litros. La carga de alimentación y las inspecciones de productos tienen periodos de operación diferentes y estos dos ensayos se muestran en la Tabla X que figura a continuación.

3.10.73.

3.10.73.

Tabla X

	<u>Material de alimentación</u>			
	<u>12-22</u>	<u>58-82</u>	<u>12-24</u>	<u>60-72</u>
Tiempo de paso de la corriente (Horas)				
Inspecciones				
Peso específico (API)	6,5	15,1	9,9	9,1
Azufre (% en peso)	5,43	1,71	4,04	4,29
ΔS , %	79	68,5	25,6	20,9
Nitrógeno (% en peso)	0,39	0,37	0,39	0,39
Carbono (% en peso)				
Hidrógeno (% en peso)	10,33	11,01	10,41	10,56
Insoluble de C ₅ (% en peso)	15,20	6,69	13,40	11,90
Níquel (ppm)	33	19	28	29
Vanadio (ppm)	99	20	54	59





De nuevo, los datos de la Tabla X demuestran que el catalizador requerido en el procedimiento de esta invención es eficaz para proporcionar un grado satisfactorio de desulfuración mientras que el catalizador de base zeolita activado con titanio produjo un nivel bajo insatisfactorio de desulfuración. Además, se apreciará de los datos presentados en las Tablas VII a X que la diferencia en la actividad de hidrodesulfuración de los dos catalizadores empleados aumenta cuando el material de alimentación contiene un aumento en cantidad de materiales de punto de ebullición más alto, en particular fracciones residuales.

Ejemplo 9

Los datos de este ejemplo sirven para demostrar que los catalizadores que contienen fósforo no son adecuados para emplear en el procedimiento de hidrodesulfuración de esta invención. Aún cuando se ha sugerido anteriormente en la técnica, como por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 3.493.517, 3.544.452 y 3.620.968, emplear fosfatos metálicos, tales como fosfato de titanio, en procesos de tratamiento con hidrógeno, se ha encontrado que la presencia de fósforo o fosfatos es indeseable. Para ilustrar esta distinción, se duplicó un catalizador de la técnica anterior (Patente de EE.UU. 3.493.517). Específicamente, se siguió el procedimiento 3.10.73.



16 OCT 1973

descrito en el Ejemplo 3 de tal patente para producir un catalizador de níquel-wolframio sulfurado sobre sílice-alúmina que contenía fosfato de titanio. Después del lavado final y secado de la preparación, el material se calcinó en aire a 510°C durante 4 horas para producir la forma óxido del catalizador.

Se prepararon otros dos catalizadores de acuerdo con esta invención por impregnación de una alúmina disponible comercialmente, seguida de secado y calcinación.

La Tabla XI siguiente muestra los contenidos de metal y óxido metálico de los tres catalizadores. Los contenidos de metal y de óxido metálico del catalizador que contiene fósforo de la técnica anterior, se obtienen mediante fluorescencia de rayos X y se consideran exactos hasta $\pm 20\%$. Los contenidos de metales indicados para los catalizadores exentos de fósforo del procedimiento de esta invención son cantidades nominales basadas en la cantidad de metales impregnados.

3.10.73.



Tabla XI

	<u>Catalizador que contiene fósforo</u>	<u>Catalizador exento de fósforo</u>		
	NiO, % en peso	9,00	-	-
5	Ni	7,07	3	3
	WO ₃	22,80	-	-
	W	18,08	15,3	8
	SiO ₂	21,59	nada	nada
	Al ₂ O ₃	29,99	resto	resto
10	TiO ₃	8,87	-	-
	Ti	4,48	5	5
	P ₂ O ₅	7,92	nada	nada
	Area superficial, M ² /g (BET)	273,3	153,5	151,2
15	Proporción atómica GpVIII/GpVI	1:0,82	1:1,62	1:0,85

Después de calcinación, el catalizador de fosfato fue reducido a 218°C y 56 kg/cm² man. durante 8 horas en corriente de hidrógeno. Los tres catalizadores fueron sulfurados a 316°C y presión atmosférica durante 8 horas con una mezcla gaseosa de H₂S y H₂ en una proporción de volumen de 1:9.

Cada uno de estos catalizadores se empleó después en ensayos separados para la hidrosulfuración de colas de torre de destilación a presión atmosférica

25
3.10.73.



que tenían un punto de 5% de 405° y un punto de 50% de 528°C. Las condiciones de operación empleadas comprendían una temperatura de 371°C, una presión de 70 kg/cm² man., una velocidad espacial horaria de líquido de 1 y
5 una velocidad de alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos en condiciones normales/100 litros. El material de alimentación y las inspecciones de los productos, obtenidas durante períodos de operación diferentes de estos tres ensayos, se muestran en la Tabla XII que figura a continuación.
10

3.10.73.

3.10.73.

Tabla XII

Material de alimentación	Catalizador que contiene fósforo		Catalizadores exentos de fósforo			
	8-32	72-96	15,3% W		8% W	
	8-32	72-96	8-32	72-96	8-32	72-88
Tiempo de paso de la corriente (Horas)	20,0	18,8	20,2	19,8	19,1	18,6
Peso específico (oAPI)	15,0	18,8	20,2	19,8	19,1	18,6
Azufre (% en peso)	4,0	1,87	1,30	1,59	1,74	2,05
ΔS , %	67	53,25	67,5	60,25	56,5	48,75
Nitrógeno (% en peso)	0,23	0,21	0,21	0,21	0,24	0,22
Hidrógeno (% en peso)	10,82	11,74	11,84	11,84	11,93	11,70
Insoluble de C ₅ (% en peso)	6,67	3,10	2,45	3,01	3,35	3,40
Níquel (ppm)	16	11,5	9,6	11	10,7	12,0
Vanadio (ppm)	52	21,0	14,7	18,33	18,7	23,0

Inspecciones:

! 47 !





De los datos anteriores se apreciará que, como era de esperar, la actividad inicial de ambos catalizadores, el que contenía fósforo y los exentos de fósforo con 15% de W, era sustancialmente la misma. Esto está indicado por los contenidos de azufre y la cantidad de desulfuración efectuada durante los períodos de paso de la corriente comprendidos entre 8 y 32 horas. Se apreciará, sin embargo, que durante los períodos de paso de la corriente comprendidos entre 72 y 96 horas, la cantidad de desulfuración efectuada con el catalizador que contenía fósforo disminuyó a 53,5% aproximadamente mientras que el catalizador exento de fósforo con 15% de W requerido en el presente procedimiento, era mucho más activo y todavía efectivo para proporcionar una desulfuración del 60% aproximadamente. Estos datos ilustran que la presencia de fósforo en el catalizador tiene un efecto perjudicial sobre el grado de envejecimiento.

Con referencia ahora a los datos obtenidos con el catalizador exento de fósforo con 8% de W, se verá que, aun cuando tal catalizador no tiene una proporción atómica de Ni/W dentro del intervalo preferido en esta invención, todavía es un catalizador de hidrodeshidrosulfuración efectivo. Además, se apreciará que los grados de desactivación de los catalizadores exentos de fósfo-

11.10.73.



ro, indicados por las diferencias en los contenidos de azufre del producto para los dos períodos de operación, son sustancialmente idénticos (0,29% frente a 0,31%).

5 A diferencia de ésto, el grado de desactivación del catalizador que contiene fósforo es 0,55%.

La extrapolación de los datos anteriores indica también que, si bien el catalizador que contiene fósforo puede ser inicialmente más activo que el catali-
10 zador exento de fósforo con 8% de W, el catalizador exento de fósforo será más activo que el catalizador que contiene fósforo durante periodos de operación superiores a unas 110-120 horas de paso de la corriente.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 9
15 de Agosto de 1972, bajo el N^o 278.959, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva
19 que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
3.10.73.



16 007 1973

de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la hidrodeshidrosulfuración de un material de hidrocarburos que contiene una cantidad sustancial de materiales que hierven por encima de unos 204°C, que comprende poner en contacto el material hidrocarbonado con hidrógeno y un catalizador sustancialmente exento de fosfatos y que consta esencialmente de un componente de hidrogenación seleccionado del grupo que consta de metales del Grupo VI y del Grupo VIII, sus óxidos y sulfuros, dispuesto sobre un soporte no zeolítico y activado con una cantidad de un metal del Grupo IV-B comprendida entre 1 y 10 por ciento en peso aproximadamente, efectuándose el contacto a 15 una temperatura comprendida entre 260°C aproximadamente y 538°C aproximadamente, una presión comprendida entre 7 y 350 kg/cm² man., aproximadamente, una velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre unos 0,25 y unos 10,0 volúmenes de material hidrocarbonado por volumen de catalizador por hora y una velocidad de alimentación de hidrógeno comprendida aproximadamente entre 20 8,9 y 178 metros cúbicos en condiciones normales de hidrógeno por 100 litros de material hidrocarbonado.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material hidrocarbonado contiene
11.10.73.

M/C



ne cantidades sustanciales de componentes residuales, materiales asfálticos y contaminantes metalíferos.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material hidrocarbonado hierve hasta unos 510°C.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material hidrocarbonado hierve por encima de unos 510°C.

10 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª en el que el catalizador contiene metales del Grupo VI y del Grupo VIII, en el que la proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI está comprendida entre 1:0,3 aproximadamente y 1:5 aproximadamente.

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que la proporción atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VI es superior a 1:0,5 aproximadamente.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la presión es menor de 350 kg/cm² man., aproximadamente.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la presión es menor de 175 kg/cm² man. aproximadamente y la temperatura es menor de 427°C aproximadamente.

3.10.73.

mfe

12 SET 

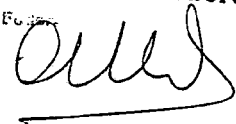
9ª.- Un procedimiento para la hidrodesulfuración de un material de hidrocarburos.

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

5 Esta Memoria consta de cincuenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 SET 1975
P.A.

Fernando de Alburquerque
For For



10.9.75
A.C.H.

