

32548

Cl. Int. C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, New York
10017 - ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESULFU
RACION DE UN ACEITE DE PETROLEO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 422.630 del 7.12.73
estadounidense 422.631 del 7.12.73
estadounidense 495.968 9.8.74

1 Esta invención se refiere a la desulfuración de frac-
ciones de petróleo. Más especialmente, se refiere a la hidro-
desulfuración catalítica de los aceites de petróleo pesados
bajo condiciones en las que la producción y la desulfura-
5 ción de una unidad pueden ser aumentadas y el consumo de hi-
drógeno en el proceso de desulfuración puede ser reducido
con una duración prolongada del catalizador.

10 La desulfuración catalítica de los hidrocarburos del
petróleo se conoce en la industria del refino desde hace mu-
chos años. Se ha discutido bastante extensamente en "Petro-
leum Processing", Noviembre 1956, págs. 116-138. La biblio-
grafía describe las condiciones de reacción, empleando un le-
cho fijo de partículas de catalizador, en los amplios inter-
valos de temperatura desde 400 a 900°F (204 a 482°C), presio-
15 nes de 50 a 5000 psig (3,5 a 351 kg/cm² manométricos), cauda-
les de hidrógeno de 200 a 20.000 pies cúbicos standard por
barril (scfb) (5,66-566 m³/barril) y velocidades espaciales
de 0,1-20 volúmenes de aceite por volumen de catalizador y
por hora (v/v/h).

20 La experiencia ha demostrado que en la desulfuración co-
mercial de los aceites pesados tales como gas-oils de vacío
y materiales más pesados, es decir, aceites con un punto de
ebullición inicial de unos 500°F (260°C) o mayor, empleando
lechos fijos y catalizadores de desulfuración convencionales,
25 la temperatura de arranque utilizando un catalizador limpio
o recién regenerado debe estar comprendida preferiblemente en-
tre unos 625 y 650°F (329 y 343°C) y la temperatura de final
de la operación debe ser alrededor de 750°F (399°C), realizán-
dose un aumento gradual de la temperatura para compensar la
30 pérdida de actividad del catalizador a través del periodo de

1 funcionamiento. Las presiones oscilan generalmente entre unas
500 y 1000 psig (35 y 70 kg/cm² manométricos) con caudales de
hidrógeno de unos 500-2000 scfb (14,1-56,6 m³/barril). Normal-
mente, en las unidades comerciales convencionales, se contro-
5 la la velocidad espacial para obtener el grado deseado de de-
sulfuración, considerándose un 85-90 % de desulfuración como
la forma más práctica desde el punto de vista de la eficien-
cia. En su mayor parte, las unidades comerciales convenciona-
les de desulfuración de aceite pesado están diseñadas para
10 operar a una velocidad espacial de 1 aproximadamente.

En general se ha aceptado en la industria que el consu-
mo de hidrógeno es una función del grado de desulfuración y
que a medida que aumenta el porcentaje de desulfuración, así
lo hace la cantidad de hidrógeno consumido. También es una
15 creencia general en la industria que, a igualdad de los res-
tantes factores, se requiere una disminución de la velocidad
espacial para obtener un aumento de la desulfuración. Tam-
bién se ha aceptado generalmente que las temperaturas eleva-
das acortan la duración del catalizador debido a la pérdida
20 de actividad por parte del catalizador por deposición de car-
bono y, en el caso de los materiales de carga que contienen
residuos, de compuestos metálicos sobre la superficie de las
partículas de catalizador.

Por razones ecológicas, ha sido necesario refinar cada
25 vez más las fracciones de petróleo para reducir su contenido
en azufre, haciendo así que los costes de desulfuración sean
enormes, no solamente en la cantidad de equipo que debe ser
construido sino también en el coste de procesar las diversas
fracciones del petróleo, tales como la energía consumida en
30 calentar y presionar la fracción de petróleo y en el coste

1 del hidrógeno consumido. Se ha determinado que las mejoras
del proceso conducentes a una reducción del consumo de hi-
drógeno de 100 scfb (2,83 m³/barril) o un aumento en la de-
sulfuración del 90 al 95 % o una reducción en el punto de
5 fluidez de 40°F (22°C) produciría una gran mejora económi-
ca sobre las operaciones actuales. También constituiría una
mejora evidente en la eficiencia de la unidad de hidrodesul-
furación si la velocidad de desactivación del catalizador pu-
diera ser reducida prolongando con ello los periodos en fun-
10 cionamiento y reduciendo el tiempo muerto total para la rege-
neración del catalizador.

De acuerdo con esta invención, se aumenta la eficiencia
de una unidad de desulfuración poniendo en contacto el aceite
de petróleo que contiene azufre, con un punto de ebullición
15 inicial de unos 500°F como mínimo (260°C), con hidrógeno adi-
cional a una temperatura comprendida entre 750 y 850°F (399
y 453°C), una presión entre unas 300 y 3000 psig (21 y 211
kg/cm² manométricos) y una velocidad espacial entre 3 y 10,
preferiblemente entre 4 y 8 v/v/h, en presencia de un cata-
20 lizador de hidrogenación que comprende un metal del Grupo VI
y un metal del grupo del hierro o compuestos de los mismos,
soportado sobre un óxido inorgánico refractario y conteni-
endo alrededor de 0,1 a 5 % en peso de un metal del Grupo VI
tal como manganeso o renio, calculado sobre la combinación
25 catalítica.

Las alimentaciones que pueden ser utilizadas en el pro-
cedimiento de esta invención son las fracciones pesadas de
aceite de petróleo con un punto de ebullición inicial de unos
30 500°F (260°C) como mínimo y preferiblemente de 625°F (329°C)
como mínimo. Son ejemplos de estas alimentaciones los gas-

1 oils tales como gas-oils de vacío, residuos atmosféricos, re-
sidos de vacío, destilados pesados del coquificador, destila-
dos del alquitrán de hulla y gas-oils obtenidos de la pizarra,
arenas alquitranosas y similares. En general, contienen alre-
5 dedor de 0,5 a 5,0 % en peso de azufre.

El hidrógeno empleado en nuestro procedimiento puede ser
obtenido de cualquier fuente adecuada tal como el hidrógeno
subproducto del reformador, hidrógeno electrolítico o hidróge-
no producido por oxidación parcial de materiales carbonosos
10 o hidrocarbonosos seguido de conversión por desplazamiento y
separación del CO_2 . El hidrógeno debe tener una pureza del
50 % como mínimo y preferiblemente del 65 % como mínimo, en
volumen.

15 El catalizador empleado en el procedimiento de esta in-
vención comprende un metal del Grupo VIII tal como un metal
del grupo del hierro o un compuesto del mismo, combinado con
un metal del Grupo VI o un compuesto del mismo, sobre un so-
porte de un óxido inorgánico refractario. Los metales del
Grupo VIII adecuados son especialmente el níquel y el cobalto,
20 usados en combinación con wolframio o molibdeno. Preferible-
mente, los metales se encuentran en forma de óxido o sulfuro.
Es ventajoso que el metal del grupo del hierro esté presente
en una proporción comprendida aproximadamente entre 1,0 y 10 %
y el metal del Grupo VI esté presente en una proporción com-
25 prendida aproximadamente entre 5 y 30 %, calculado sobre el
peso de la combinación catalítica. Son ejemplos de óxidos inor-
gánicos refractarios útiles como soportes la alúmina, magnesia,
circonia y similares o mezclas de las mismas. En una realiza-
ción preferida, el soporte está constituido en su mayor parte
30 de alúmina estabilizada con una cantidad minoritaria, v.g. has

1 ta alrededor del 5 % en peso, de sílice.

De acuerdo con una realización de la invención, la velocidad de desactivación del catalizador se reduce incorporando una pequeña cantidad, v.g. 0,5-5,0 %, preferiblemente 0,2-2,0 %, de un metal del Grupo VII, v.g. renio o manganeso, calculado sobre el peso de la combinación catalítica. Estos metales o sus compuestos son especialmente eficaces para reducir la velocidad de desactivación cuando el catalizador se utiliza a altas temperaturas tales como 800-850°F (427-454°C) y altas velocidades espaciales tales como 4-8 v/v/h.

De acuerdo con otra realización, la velocidad de desactivación del catalizador también puede ser reducida agregando una pequeña cantidad, v.g. 0,1-5,0 %, preferiblemente 0,2-2,0% de un metal noble, calculado sobre el peso de la combinación catalítica. El rodio es especialmente eficaz para reducir la velocidad de desactivación cuando el catalizador se utiliza en condiciones muy por encima de las condiciones comerciales habituales, v.g. altas temperaturas como 800-850°F (427-454°C) y grandes velocidades espaciales como 4-8 v/v/h.

20 Siguiendo el procedimiento de nuestra invención, cuando el catalizador de desulfuración contiene una pequeña cantidad de metal noble, no solamente se produce una reducción considerable del consumo de hidrógeno en comparación con los procedimientos convencionales sino que, además, se prolonga la duración del catalizador.

25 Ni el catalizador ni su preparación forman parte de esta invención. El catalizador puede ser preparado por medios convencionales como los descritos en la patente estadounidense 2.437.533, publicada el 9 de Marzo de 1948. El catalizador puede ser preparado formando el soporte que, como se ha men-

30

1 cionado antes, es, por ejemplo, alúmina conteniendo una pe-
queña cantidad de sílice. Después el soporte puede ser impreg-
nado con los metales deseados mediante el uso de una solu-
ción de un compuesto soluble en agua del metal. Por ejemplo,
5 pueden utilizarse soluciones acuosas de molibdato amónico,
nitrato de cobalto, nitrato de níquel, metawolframato amónico,
cloruro de rodio, nitrato manganoso o ácido per-rénico para
la impregnación. Después de la impregnación de los materiales
catalíticos sobre el soporte, la combinación se calienta has-
10 ta secarla y después se calcina durante varias horas en aire
a alta temperatura, v.g. 900-1000°F (482-538°C) para conver-
tir los metales en óxidos.

El catalizador puede ser utilizado en forma de suspen-
sión, lecho móvil, lecho fijo o lecho fluidificado. En una
15 realización preferida, el catalizador se utiliza en forma de
un lecho fijo de partículas que pueden ser esferoidales o
cilíndricas, prefiriéndose estas últimas. Cuando el cataliza-
dor se emplea como lecho fijo, el caudal de aceite puede ser
ascendente o descendente en paralelo con la corriente de hi-
20 drógeno o bien el caudal de aceite puede ser descendente en
contracorriente con la corriente de hidrógeno ascendente. En
una realización preferida, el hidrógeno y el aceite descienden
ambos a través del lecho fijo de partículas de catalizador.

25 En las instalaciones comerciales es costumbre separar
el hidrógeno del efluente de la zona de desulfuración y reci-
clar el hidrógeno separado a la zona de desulfuración. Para
evitar la acumulación de impurezas tales como hidrocarburos
gaseosos de bajo peso molecular, sulfuro de hidrógeno y amonia-
30 co, puede extraerse del sistema una porción del hidrógeno re-
ciclado y sustituirse por hidrógeno limpio. También puede agre-

1 garse hidrógeno a la corriente reciclada para reemplazar al
consumido en el proceso de desulfuración. El amoniaco y el
sulfuro de hidrógeno también pueden ser separados de la co-
rriente por lavado con una solución de metanolamina y agua.

5 Los siguientes ejemplos se incluyen con fines ilus-
trativos solamente y no debe considerarse que la invención
se limita a ellos.

EJEMPLO 1

10 Un gas-oil de vacío agrío del Oeste de Texas, Nuevo Mé-
jico, con una concentración de azufre de 1,85 % en peso (rayos
X) se pasa en flujo ascendente a través de un lecho fijo de
gránulos cilíndricos de un catalizador que comprende aproxi-
madamente 3 % en peso de cobalto, 12 % en peso de molibdeno,
15 83,0 % en peso de alúmina, 2-4 % en peso de sílice, y tiene
una superficie específica de 290 m²/g, un volumen de poros
de 0,63 cc/g y un diámetro medio de poro de 82,5 ⁰ A. La desul-
furación se efectúa haciendo ascender el hidrógeno a través
del lecho de catalizador con una velocidad de alimentación de
1500 scfb (42,4 m³/barril) de hidrógeno de recicló y 500 scfb
20 (14,1 m³/barril) de hidrógeno limpio, a una presión de 800
psig (56 kg/cm² manométricos). Las velocidades espaciales, la
temperatura y otros datos se dan a continuación. La Prueba 1
representa una operación comercial típica.

TABLA I

25	<u>Prueba n°</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	Temperatura, °F (°C)	670 (354)	670 (354)	750 (399)	800 (427)	850 (454)
	Velocidad espacial v/v/h	1	4	4	4	4
	% en peso de azufre en el producto (rayos X)	0,22	0,63	0,18	0,06	0,05
30	% de desulfuración	88	66	90	97	97
	Consumo de hidrógeno, scfb	450 (12,7)	213 (6,0)	350 (9,9)	310 (8,8)	340 (9,6)

1 Puede observarse en los datos anteriores que no sola-
mente puede conseguirse una desulfuración mayor a una tempe-
ratura más alta y una velocidad espacial más grande que las
utilizadas en la desulfuración convencional con hidrógeno
5 sino que también se ha encontrado que, bastante inesperadamen-
te, entre 750 y 850°F (399 y 454°C) el consumo de hidrógeno
es menor que a otras temperaturas. Esto no carece de impor-
tancia ya que una reducción en el consumo de hidrógeno de
130 scfb (3,7 m³/barril) durante una operación convencional
10 significa un ahorro de más de 1.000.000 pies³ (283.000 m³)
de hidrógeno por día en una unidad de desulfuración de
10.000 barriles al día, que según las normas actuales es de
tamaño modesto. Muchas unidades comerciales de desulfuración
tienen una capacidad superior a 20.000 barriles al día. Ade-
15 más, realizando cambios en el tamaño de las bombas, compresores,
calentadores y otro equipo auxiliar, la capacidad de una
unidad convencional puede ser cuádruplicada. Cualquiera de
estas características representa un enorme ahorro en el cos-
te de la desulfuración de una fracción de petróleo en un mo-
20 mento en que se exige a la industria del petróleo desulfurar
cada vez más las fracciones de petróleo.

 Los resultados de las Pruebas 1, 2, 3 y 4 demuestran
la eficacia de la combinación de gran velocidad espacial y
elevada temperatura. La prueba 1 muestra una buena desulfura-
25 ción pero un gran consumo de hidrógeno. La Prueba 2 muestra
un consumo de hidrógeno bajo pero un producto que contiene
más de 0,5 % en peso de azufre. Las Pruebas 3 y 4 con tempe-
raturas 750 y 800°F (399 y 427°C) y velocidades espaciales
de 4 presentan una desulfuración hasta un nivel inferior a
30 0,2 % en peso.

1

EJEMPLO 2

5

Este ejemplo es prácticamente una repetición del Ejemplo 1 utilizando el mismo material de carga y el mismo reactor, encontrándose la diferencia importante en el uso de una velocidad espacial de 8. Las condiciones de reacción y otros datos están tabulados a continuación:

TABLA II

10	Presión, psig (kg/cm ²)	800 (56)
	Temperatura, °F (°C)	800 (427)
	Caudal de hidrógeno, scfb (m ³ /barril)	2000 (56,6)
	Azufre en el producto, % en peso (rayos X)	0,18
15	% de sulfuración	90,3
	Consumo de hidrógeno, scfb (m ³ /barril)	260 (7,36)

20

La prueba anterior demuestra que puede obtenerse una reducción del 90 % en el azufre con un consumo de hidrógeno de solamente 260 scfb /7,36 m³/barril). Esta cantidad es prácticamente igual a la desulfuración obtenida por transformación convencional a una velocidad espacial de 1 y una temperatura de 670°F (354°C). Sin embargo, aquí el consumo de hidrógeno es aproximadamente el 55 % del consumido en la transformación convencional y la producción es 8 veces mayor.

25

30

También es importante que la presión sea por lo menos de 500 psig (35 kg/cm²). Los resultados experimentales han demostrado que la velocidad de desactivación del catalizador a una presión inferior a 500 psig (35 kg/cm² manométricos) es aproximadamente diez veces mayor que la velocidad de desacti-

1 vación del catalizador a una presión de unas 800 psig (56 kg/cm²) cuando las condiciones de reacción abarcan la elevada temperatura y las altas velocidades espaciales de nuestra invención.

5

EJEMPLO 3

En este ejemplo, se utiliza el mismo catalizador y el mismo material de carga que en los ejemplos anteriores, empleando el mismo reactor. Las condiciones de reacción y otros datos están tabulados a continuación.

10

TABLA III

<u>Prueba n°</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Presión, psig(kg/cm ² manométricos)	400 (28)	800 (56)
Temperatura, °F (°C)	800 (427)	800 (427)
Velocidad espacial, v/v/h	4	4
15 Hidrógeno reciclado, scfb (m ³ /barril)	1500 (42,4)	1500(42,4)
Hidrógeno limpio, scfb (m ³ /barril)	400 (11,3)	500(14,1)
Azufre en el producto, % en peso	0,22	0,06
% de desulfuración	88,1	96,7
Consumo de hidrógeno, scfb (m ³ /barril)	220 (6,22)	310 (8,8)
20 Pérdida de actividad, %, por barril por libra (454 g) de catalizador)	4,7	0,4

20

Estos datos indican que se ha producido un 88 % de desulfuración con un consumo de hidrógeno de solamente 220 scfb (6,22 m³/barril). Sin embargo, a 400 psig (28 kg/cm² manométricos), la velocidad de desactivación del catalizador es considerablemente mayor que a 800 psig (56 kg/cm² manométricos).

25

EJEMPLO 4

Este ejemplo es similar al Ejemplo 2 pero difiere en que la carga es un gas-oil de vacío arábigo con una densidad API de 23,6° y un contenido en azufre (rayos X) de 2,2 % y el ca-

30

1 talizador contiene 2,4 % en peso de níquel y 7,8 % en peso de
molibdeno en forma de óxidos soportados sobre alúmina estabi-
lizada con sílice (2,5 % en peso de sílice sobre el peso de
la combinación catalítica). Las condiciones de reacción y
5 otros datos están tabulados a continuación:

TABLA IV

<u>Prueba n^o</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Presión, psig (kg/cm ² manométricos)	800 (56)	800 (56)
Temperatura, °F (°C)	825 (441)	800 (427)
10 Velocidad espacial, v/v/h	4	8
Caudal de hidrógeno, scfb	2000 (56,6)	2000 (56,6)
Azufre en el producto, % en peso	0,18	0,28
% de desulfuración	91,8	87,2
15 Consumo de hidrógeno, scfb	315 (8,9)	290 (8,2)

Estos datos indican que el catalizador de níquel-mo-
libdeno es prácticamente equivalente a un catalizador de co-
balto-molibdeno.

EJEMPLO 5

20 Este ejemplo indica que la presencia de renio en el
catalizador reduce la velocidad de desactivación del mismo.
La composición del catalizador A es: 3 % en peso de cobalto,
12 % en peso de molibdeno, 3 % en peso de sílice y el resto
de alúmina. El cobalto y el molibdeno están presentes en for-
ma de óxidos. El catalizador tiene una superficie específica
25 de 290 m²/g, un volumen de poros de 0,63 cc/g y un diámetro
medio de poro de 82,5 Å. El catalizador B es igual que el ca-
talizador A a excepción de que contiene además 0,5 % en peso
de renio. El material de carga es un gas-oil de vacío del
30 Oeste de Texas-Nuevo México con una densidad API de 22° y un
contenido en azufre de 1,85 % en peso. En cada operación, la

1 carga se pasa en paralelo con una corriente de hidrógeno a
 través de un lecho fijo de catalizador, en las condiciones
 constantes de 800°F (427°C), 400 psig (28 kg/cm², 4 v/v/h y
 5 1500 scfb (42,4 m³/barril) de hidrógeno reciclado y 500 scfb
 (14,1 m³/barril) de hidrógeno limpio. El periodo en funciona-
 miento viene indicado como barriles de alimentación por libra
 (454 g) de catalizador.

TABLA V

	<u>Carga, barriles/libra (barriles/Kg)</u>	<u>% de desulfuración</u>	
		<u>A</u>	<u>B</u>
10	0,27 (0,59)	88,6	90,2
	0,34 (0,75)	89,1	90,2
	0,41 (0,90)	88,1	89,7
	0,48 (1,05)	87,5	89,1
15	0,54 (1,19)	87,0	89,1
	0,61 (1,34)	84,8	88,6
	0,68 (1,50)	84,3	88,6
	0,75 (1,65)	84,8	88,6
	0,82 (1,81)	85,9	88,6
20	0,89 (1,96)	84,8	87,5
	0,96 (2,11)	84,8	87,0
	1,02 (2,24)	83,7	87,5
	1,09 (2,40)	83,2	87,5
	1,16 (2,55)	83,7	87,0
25	1,23 (2,71)	83,7	87,5
	1,30 (2,86)	83,7	87,0
	1,37 (3,02)	83,2	86,8
	1,43 (3,15)	82,7	86,4
30	1,50 (3,30)	82,7	87,0

Estos datos indican que hay poca diferencia en la ac-

1 actividad de desulfuración inicial de los catalizadores pero que el catalizador que contiene renio pierde su actividad a una velocidad mucho menor.

EJEMPLO 6

5 Se repite el Ejemplo 5 con el catalizador C que contiene 3 % en peso de níquel, 13,6 % en peso de molibdeno y el resto de alúmina. El catalizador D es similar al catalizador C pero además contiene 1,0 % en peso de renio. Las condiciones de reacción son las mismas que en el Ejemplo 5.

10

TABLA VI

	Carga, barriles/libra (barriles/Kg)	% de desulfuración	
		C	D
	0,20 (0,44)	89,1	91,3
	0,28 (0,62)	88,7	90,8
15	0,35 (0,77)	88,5	90,8
	0,42 (0,92)	88,1	89,6
	0,49 (1,08)	88,3	90,3
	0,56 (1,23)	86,9	90,0
	0,63 (1,39)	85,7	89,5
20	0,70 (1,54)	84,5	89,5
	0,77 (1,70)	84,8	89,3
	0,84 (1,85)	85,2	89,3
	0,91 (2,00)	84,6	89,2
	0,98 (2,16)	83,7	89,0
	1,05 (2,31)	83,2	89,2
25	1,12 (2,46)	83,5	88,9
	1,19 (2,62)	83,5	88,9
	1,26 (2,77)	83,6	88,4
	1,33 (2,93)	83,1	88,6
	1,40 (3,08)	82,7	88,5
	1,47 (3,23)	82,5	88,5
30	1,54 (3,39)	82,6	88,4

1

TABLA VII (continuación)

	Carga, barriles/libra (barriles/Kg)	% de desulfuración	
		C	E
	0,75(1,65)	86,5	88,9
5	0,82(1,81)	85,2	88,5
	0,89(1,96)	84,4	88,6
	0,96(2,12)	83,6	88,4
	1,02(2,24)	83,0	88,2
	1,09(2,39)	82,3	88,3
10	1,16(2,55)	82,7	88,1
	1,23(2,71)	82,0	87,9
	1,50(3,30)	80,4	86,6

10

15

Estas operaciones indican que a una presión de 350 psig (24 kg/cm² manométricos), la velocidad de desactivación del catalizador C es mayor que en el Ejemplo 6 y también que la velocidad del catalizador E es menor que la del catalizador C.

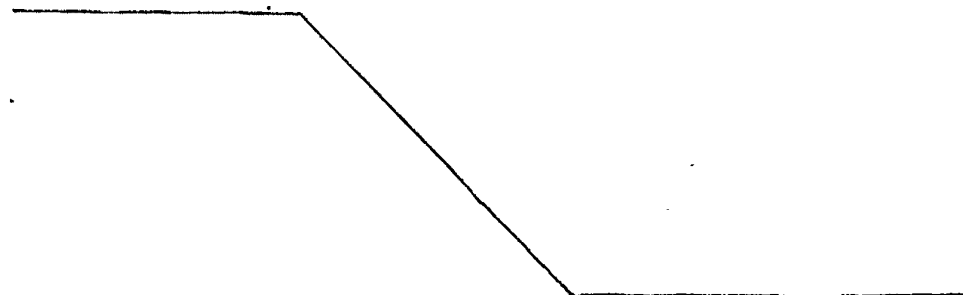
EJEMPLO 8

20

Este ejemplo es similar al Ejemplo 5 en lo que se refiere al material de carga y a las condiciones de reacción, estando la diferencia en que el catalizador C contiene un 2 % en peso de renio. Como en los otros ejemplos, el tiempo de funcionamiento se registra como barriles de alimentación por libra (454 g) de catalizador.

25

30



1

TABLA VIII

<u>Carga</u>	<u>% de desulfuración</u>	<u>Carga</u>	<u>% de desulfuración</u>
0,27(0,59)	90,3	0,82	88,8
0,34(0,75)	90,3	0,89	88,9
0,41(0,90)	90,1	0,96	88,5
0,48(1,06)	89,8	1,02	88,0
0,54(1,19)	89,4	1,09	88,1
0,61(1,34)	89,0	1,16	87,9
0,68(1,50)	89,1	1,30	87,6
0,75(1,65)	88,7	1,50	87,6

5

10

La comparación de este ejemplo con el catalizador A del Ejemplo 5 pone de manifiesto la eficacia de la adición de un 2 % en peso de renio al catalizador para reducir la velocidad de desactivación del catalizador a alta temperatura y baja presión, específicamente a una temperatura de 800-850°F (427-454°C) y una presión inferior a 500 psig (35 kg/cm² manométricos).

15

20

EJEMPLO 9

En este ejemplo, el catalizador se prepara a partir del catalizador A empleado en el Ejemplo 5. Se impregnan 180 g del catalizador con 1,35 g de tricloruro de rodio disueltos en 125 cc de agua destilada. Después de permanecer en reposo a la temperatura ambiente con mezclado ocasional durante una hora, el catalizador impregnado se seca a 250°F (121°C) durante 64 horas. El catalizador impregnado y una muestra de catalizador comercial se calcinan a 900°F (482°C) durante 2 horas en una corriente de aire. Después se valoran los catalizadores desulfurando un gas-oil de vacío del Oeste de Te-

25

30

1 xas-Nuevo Méjico, con una densidad API de 22° y un contenido
en azufre de 1,85 %, haciendo pasar la carga en cada una de
las Pruebas G y H con hidrógeno a través de un lecho de cata-
lizador a una temperatura de 800°F (427°C), una presión de
5 400 psig (28 kg/cm²) y una velocidad espacial de 4 v/v/h.
El hidrógeno se introduce con la carga a una caudal de 1500
scfb (42,4 m³/barril) de hidrógeno reciclado y 500 scfb
(14,1 m³/barril) de hidrógeno limpio. Los resultados están
10 tabulados a continuación, estando indicada la duración del
periodo de funcionamiento en barriles de carga por libra
(454 g) de catalizador, siendo el catalizador G el material
adquirido en el mercado y calcinado y el catalizador H el
material que contiene un 0,3% en peso de rodio.

TABLA IX

15	<u>Producción, barriles/libra</u> <u>(barriles/kg)</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
	0,20 (0,44)	91,3	91,8
	0,27 (0,59)	90,2	91,3
	0,34 (0,75)	89,1	90,2
20	0,41 (0,90)	88,1	89,7
	0,47 (1,04)	87,0	89,1
	0,54 (1,19)	87,5	89,1
	0,61 (1,34)	86,4	89,1
	0,68 (1,50)	85,9	87,5
25	0,75 (1,65)	85,4	88,1
	0,82 (1,81)	84,8	88,1
	0,89 (1,96)	85,4	87,5
	0,95 (2,09)	84,8	87,5
	1,02 (2,24)	84,3	88,1
30	1,09 (2,40)	84,3	88,1

1

TABLA IX (continuación)

Producción, barriles/libra (barriles/kg)	G	H
1,16 (2,55)	84,3	87,0
1,23 (2,71)	84,3	85,9
1,30 (2,86)	83,7	86,4
1,37 (3,01)	83,7	87,0
1,43 (3,15)	83,2	86,4
1,50 (3,30)	83,2	86,4
1,57 (3,46)	82,1	85,4
1,64 (3,61)	81,6	85,4

5

10

Los datos anteriores, en los que las columnas G y H indican el % de desulfuración, ponen de manifiesto que la velocidad de desactivación del catalizador H es considerablemente menor que la del catalizador G.

15

EJEMPLO 10

En este ejemplo, 300 g de los gránulos del catalizador de cobalto-molibdeno comercial utilizado en el Ejemplo 1 se impregnan con 200 ml de una solución de ácido cloroplatínico que contiene 0,9 g de platino. Después de permanecer en reposo durante una hora a la temperatura ambiente, el catalizador se seca durante la noche a 250°F (121°C). La calcinación se realiza en una corriente de aire a 900°F (482°C). El catalizador contiene 0,3 % en peso de platino.

20

25

EJEMPLO 11

Se impregnan 180 g de gránulos del catalizador comercial utilizado en el Ejemplo 9 con una solución de 0,45 g de tricloruro de rodio disueltos en 125 cc de H₂O. Después de permanecer en reposo a la temperatura ambiente con mezclado ocasional durante una hora, el catalizador impregnado se se-

30

1 ca a 250°F (121°C) durante 64 horas: El catalizador impregna-
do se calcina a 900°F (482°C) durante 2 horas en una corrien-
te de aire. Contiene 0,1 % en peso de rodio.

5 Los catalizadores preparados en los Ejemplos 10 y 11
se evalúan frente al catalizador sin impregnar por desulfu-
ración de un gas-oil de vacío a g r i o del Oeste de Texas-
Nuevo Méjico que contiene 1,9 % en peso de azufre, a una tem-
peratura de 800°F (427°C), una presión de 800 psig (56 kg/cm²),
una velocidad espacial de 4 v/v/h, en presencia de hidrógeno
10 introducido a un caudal de 500 scf (14,1 m³) de hidrógeno
limpio y 1500 scf (42,4 m³) de hidrógeno reciclado por barril
de alimentación .

15 Los resultados están tabulados a continuación, estan-
do indicada la duración del periodo en funcionamiento en ba-
rriles de carga por libra (454 g) de catalizador, la columna
titulada Prueba de Base contiene el porcentaje de desulfura-
ción del catalizador no impregnado y las columnas tituladas
X y XI contienen el porcentaje de desulfuración de los cata-
lizadores respectivos.

20

25

30



1

TABLA X

Producción, barriles/libra
(barriles/kg)

	<u>Prueba de Base</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>
	90,8	92,6	-
5	90,7	92,4	-
	90,6	92,3	-
	90,5	92,1	-
	90,4	92,0	92,4
	90,3	91,9	92,4
10	90,2	91,7	92,3
	90,1	91,6	92,2
	90,0	91,5	92,2
	89,9	91,4	92,1
	89,8	91,3	92,1
15	89,7	91,1	92,1
	89,6	91,0	92,0
	89,6	90,9	92,0
	89,5	90,8	91,9
	89,4	90,7	91,9
20	89,3	90,7	91,9
	89,2	90,6	91,8
	89,2	90,5	91,8
	89,1	90,4	91,7
	89,0	90,3	91,7
25	89,0	90,3	91,7

EJEMPLO 12

En este ejemplo, 300 g del mismo catalizador de desulfuración comercial empleado en el Ejemplo 9 se impregnan con una solución acuosa que contiene 0,6 g de $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 189 cc de agua. Después de permanecer en reposo a la temperatura ambien

30

1 te con agitación ocasional durante varias horas, el cataliza-
dor impregnado se seca a 250°F (121°C) durante 64 horas y des-
pués se calcina a 1000°F (538°C) durante 2 horas. El cataliza-
dor resultante contiene 0,1 % de iridio. Este catalizador se
5 evalúa contra el catalizador sin impregnar realizando prue-
bas comparativas utilizando como material de carga un gas-oil
de vacío arábigo conteniendo 2,37 % en peso de azufre, en el
que la carga se hace pasar a través de un lecho de gránulos
de catalizador. Las condiciones de reacción son menos severas
10 en este ejemplo que en los Ejemplos 10 y 11 ya que, como en
el Ejemplo 9, la presión aquí es solamente de 400 psig (28 kg/
cm² manométricos). Las otras condiciones son una temperatura
de 800°F (427°C), una velocidad espacial de 4 v/v/h y el hi-
drógeno se introduce a un caudal de 2000 scfb (56,6 m³/ba-
15 rril) de los cuales 500 scf (14,1 m³) es hidrógeno limpio y
1500 scf (42,4 m³) es hidrógeno reciclado. Los resultados es-
tán tabulados a continuación, midiéndose la producción en ba-
rriles de carga por libra (454 g) de catalizador y la columna
titulada "Prueba de Base" indica el % de desulfuración utili-
zando el catalizador sin impregnar y la titulada XII indica
20 el % de desulfuración empleando el catalizador que contiene
0,1 % en peso de iridio. Se observará de nuevo que la veloci-
dad de desactivación del catalizador XII es menor que la del
catalizador sin impregnar.

25 Para una verdadera comparación, en cada uno de estos
ejemplos el catalizador sin impregnar se somete al mismo tra-
tamiento de calcinación que el catalizador impregnado con el
que se compara.

1

TABLA XI

Producción, barriles/libra
(barriles/kg) Prueba de Base XII

	0,26 (0,57)	87,1	87,7
5	0,33 (0,73)	86,7	87,3
	0,39 (0,86)	85,4	86,9
	0,46 (1,01)	84,9	86,0
	0,53 (1,17)	84,1	84,8
	0,59 (1,30)	84,1	84,3
10	0,66 (1,45)	83,2	83,1
	0,72 (1,59)	83,2	83,5
	0,79 (1,74)	83,4	83,5
	0,86 (1,90)	81,5	82,7
	0,92 (2,03)	81,9	83,5
15	0,99 (2,18)	80,6	83,1
	1,06 (2,33)	80,6	82,7
	1,12 (2,46)	81,1	82,7
	1,19 (2,62)	81,1	81,8
	1,26 (2,77)	80,6	81,4
20	1,32 (2,90)	80,6	81,8
	1,39 (3,06)	79,8	81,8

25

Estos ejemplos indican que, bajo las condiciones empleadas, es decir, a altas temperaturas y grandes velocidades espaciales, los catalizadores impregnados con metales nobles no tienen una actividad inicial significativamente mayor que los catalizadores no impregnados pero su velocidad de desactivación es considerablemente menor.

30

Evidentemente, pueden introducirse diversas modificaciones en la invención aquí descrita sin apartarse del espíritu y alcance de la misma y, por lo tanto, solamente serán

1 válidas las limitaciones indicadas en las reivindicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la hidrosulfuración de un aceite de petróleo por contacto de dicho aceite con hidrógeno en presencia de un catalizador, caracterizado porque dicho catalizador comprende un metal del grupo del hierro, o un compuesto del mismo, y un metal del Grupo VI, o un compuesto del mismo, soportado sobre una base constituida por un óxido inorgánico refractario y dicho contacto se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 750 y 850°F (399 y 454°C) y una velocidad espacial de unos 3 a 10 v/v/h.

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la presión es de 500 a 3000 psig (35 a 211 kg/cm²).

20

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el metal del grupo del hierro es níquel o cobalto.

4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador contiene de 1 a 10 % en peso de un metal del grupo del hierro.

25

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el metal del Grupo VI es molibdeno o wolframio.

30

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador contiene de 5 a 30 % en peso del metal del Grupo VI.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes

1 tes reivindicaciones, caracterizado porque el óxido inorgá-
nico refractario es sílice, alúmina, magnesia, circonia o
una mezcla de los mismos.

5 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 y 3 a 7, caracterizado porque el catalizador com-
prende de 0,1 a 5 % en peso, calculado sobre la combinación
catalítica, de un metal del Grupo VII o un compuesto del
mismo.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, ca-
racterizado porque el metal del Grupo VII es renio o manga-
neso.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador com-
prende de 0,1 a 5 % en peso de un metal noble, calculado so-
bre el peso de la combinación catalítica.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, ca-
racterizado porque el metal noble es platino, rodio o iridio.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 9 a 12, caracterizado porque la presión está com-
prendida entre 300 y 500 psig (21 y 35 kg/cm² manométricos).

12. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESULFURACION DE UN ACEITE DE
PETROLEO.

25

30

