

MINISTERIO DE INDUSTRIA
DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

44681R



19 ES

11

21

22

NUMERO	44681R
FECHA DE PRESENTACION	8-4-76

10 A1

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.600

U.S. 572.460 AER
MULTI-STAGE DESUL-

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
572.460	28-4-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10 G	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA DESULFURAR UN ACEITE DE ALIMENTACION QUE CONTIENE ASFALTENO"

71 SOLICITANTE (S)

GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 2038, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

James Albert Frayer, Richard Emil Hildebrand y John Angelo Paraskos

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ



1 La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrodeshulfurar aceites pesados asfálticos que contienen metal y azufre, empleando en serie catalizadores de hidrodeshulfuración no activados y activados.

5 El presente procedimiento emplea como catalizador de primera serie un catalizador de hidrodeshulfuración de metal del grupo VI y grupo VIII, soportado. Combinaciones adecuadas de metal del grupo VI y grupo VIII incluyen el cobalto-molibdeno, níquel-wolframio y níquel-molibdeno. Una combinación preferida es el níquel-cobalto-molibdeno. El catalizador puede comprender 5 a 30 por ciento en peso, generalmente, y 8 a 20 por ciento en peso, preferiblemente, de metales del grupo VI y VIII. El resto del catalizador está constituido generalmente por un material de soporte que no se craquea, muy poroso. La alúmina es el material de soporte preferido, pero se pueden emplear otros soportes porosos que no se craqueen, tal como sílice-alúmina y sílice-óxido de magnesio. La mayoría del azufre y metales del aceite de alimentación se eliminan por el catalizador de primera serie.

10
15
20

 El catalizador de segunda serie de este procedimiento emplea una composición catalítica que está descrita en general por la definición del catalizador de primera serie, salvo en que el catalizador de segunda serie está activado con uno a diez por ciento en peso, generalmente, y 2,5 a 8 por ciento en peso, preferiblemente, de un metal del grupo IV-B, tal como titanio, circonio o hafnio, preferiblemente titanio, además de los otros componentes según se han descrito en la definición. El catalizador de primera serie difiere en general del catalizador de segunda serie en que

25
30



- 3 ABB

1 el catalizador de primera serie no contiene una cantidad ac-
tivadora de metal del grupo IV-B. En el catalizador de se-
gunda serie, el metal del grupo IV-B y los metales del gru-
po VI y VIII están impregnados sobre la superficie del so-
5 porte, como se expone en EE.UU. 3.840.473, que se incorpora
aquí por referencia, en contraste a ser incorporados dentro
del material de soporte. Para la impregnación se puede em-
plear típicamente una solución de tetracloruro de titanio
en n-heptano. El uso de más de 8 a 10 por ciento en peso de
10 metal del grupo IV-B podría ser perjudicial para la activi-
dad de hidrosulfuración, así como ser un despilfarro eco-
nómico. Un recubrimiento de monocapa molecular de óxido de
titanio sobre los soportes de catalizador de hidrosulfura-
ción comúnmente empleados depositaría aproximadamente 5 a 8
15 por ciento en peso de titanio sobre el catalizador. El uso
de más de una monocapa sería despilfarrador, y podría ten-
der a bloquear los poros del catalizador y evitar el acceso
de moléculas grandes de aceite al interior del catalizador.
Por otra parte, menos de uno por ciento en peso de titanio
20 no favorecería la actividad de un catalizador.

La preparación del catalizador de primera serie
no incluye una etapa para impregnar el metal del grupo IV-B
sobre el material de soporte, de manera que el catalizador
de primera etapa puede estar sustancialmente exento de me-
25 tal del grupo IV-B.

Preferiblemente, todas o una proporción grande de
las partículas de catalizador, tanto no activadas como acti-
vadas, tienen un diámetro entre 0,0635 y 0,127 cm.

En el presente procedimiento, el aceite alimentado
30 fluye inicialmente hacia abajo a través de un lecho fijo del



1 catalizador no activado. El catalizador no activado elimina
el aceite el 60, 70, 80 o más por ciento en peso de los me-
tales y azufre de la alimentación. Luego se pasa el aceite
hacia abajo, a través de un lecho fijo del catalizador acti-
5 vado. En el procedimiento combinado tiene lugar muy poco de
hidrocraqueo. La mayoría del aceite producido hierve por en-
cima del PEI del aceite alimentado, generalmente, y preferi-
blemente al menos el 70, 80 o 90 por ciento del producto to-
tal hierve por encima del PEI del aceite alimentado a la
10 primera etapa.

El procedimiento de hidrodesulfuración de la in-
vención emplea una presión parcial de hidrógeno de 70 a 350
kg/cm² manom., generalmente, y de 70 a 210 kg/cm² preferi-
blemente, y de 105 a 175 kg/cm² más preferiblemente.

15 El caudal de circulación de gas puede ser entre
17,8 y 356 m³N/100 L, generalmente, o de preferencia aproxi-
madamente 35,6 a 178 m³N/100 L. El gas circulado contiene
preferiblemente 85 por ciento o más de hidrógeno. La propor-
ción molar entre hidrógeno y aceite puede estar entre apro-
20 ximadamente 4:1 y 80:1. Las temperaturas del reactor pueden
variar entre aproximadamente 316 y 482°C, generalmente, y
entre 343 y 427°C preferiblemente. Las temperaturas del reac-
tor se aumentan durante un ciclo del catalizador, para com-
pensar la pérdida de actividad por envejecimiento. La tempe-
25 ratura debe ser lo suficientemente baja para que no más de
30 por ciento, generalmente, y de preferencia no más de apro-
ximadamente 10, 15 o 20 por ciento del aceite alimentado, de
343°C+, sea craqueado a material que hierva por debajo de
343°C. La velocidad espacial horaria de líquido en cada reac-
30 tor puede estar entre aproximadamente 0,1 y 10, generalmen-



1 te, y entre aproximadamente 0,2 y 1 ó 1,25, lo más preferi-
blemente.

La alimentación a la primera etapa del procedi -
miento de la presente invención puede ser un crudo de petró -
5 leo completo, o un crudo reducido que contiene sustancial -
mente todos los asfaltenos residuales del crudo completo.
El procedimiento es también útil para desulfurar otros acei -
tes que contienen asfalteno, tales como líquidos de carbón
y aceites extraídos de pizarras y arenas alquitranosas. Los
10 asfaltenos tienen una proporción relativamente baja entre
hidrógeno y carbono, y generalmente constituirán menos de
aproximadamente 10 por ciento del aceite alimentado, pero
contendrán en general la mayoría de los componentes metáli -
cos presentes en la alimentación total, tales como níquel y
15 vanadio. Dado que los catalizadores de desulfuración usua -
les tienen gran actividad de desmetalización, así como de
desulfuración, el catalizador de primera etapa, no activa -
do, elimina la mayoría del níquel y vanadio del material de
carga, así como la mayoría del azufre. Estos metales se de -
20 positán en cantidad en las regiones más exteriores de la
sección recta del catalizador, y tienden a inhibir el acce -
so a los poros del catalizador, y a reducir así la activi -
dad de desulfuración del catalizador. El níquel y vanadio
eliminados son generalmente responsables de la desactiva -
25 ción final de los catalizadores de desulfuración de primera
etapa, mientras que la deposición de coque durante la elimi -
nación de azufre y nitrógeno contribuye muy poco a la desac -
tivación del catalizador en la primera etapa.

Los residuos de petróleo, de columna atmosférica o
30 de vacío, contienen sustancialmente toda la fracción de as-



1 faltenos del crudo del que se derivan, y por tanto contie -
nen 95 a 99 por ciento en peso, o más, del contenido de ní -
quel y vanadio en el crudo completo. El contenido de níquel,
vanadio y azufre en los residuos de petróleo puede variar
5 en amplio intervalo. Por ejemplo, el níquel y vanadio pue -
den constituir 0,002 a 0,03 por ciento en peso (20 a 300
partes por millón) o más de los residuos, mientras que el
azufre puede constituir aproximadamente 2 a 7 por ciento en
peso, o más, del aceite.

10 En la etapa catalítica inicial, o no activada,
del presente procedimiento, la eliminación de níquel y vana -
dio del aceite alimentado puede ser tan rápida como la eli -
minación de azufre. Sin embargo, la eliminación y subsi -
guiente deposición de níquel y vanadio sobre el catalizador
15 tiene como resultado un grado de desactivación del cataliza -
dor mayor que en la eliminación de azufre y nitrógeno, debi -
do a que los metales eliminados se depositan sobre el cata -
lizador, mientras que el azufre y nitrógeno eliminados de
la carga escapan como sulfuro de hidrógeno y amoniaco gaseo -
20 sos. En la primera etapa, el níquel y vanadio se acumulan
gradualmente sobre la superficie del catalizador, siendo fi -
nalmente causa de que los poros del catalizador queden blo -
queados. Al bloquearse los poros deja de ser gradual la ve -
locidad de envejecimiento del catalizador, y la velocidad
25 de envejecimiento del catalizador aumenta abruptamente, ter -
minando el ciclo del catalizador.

Los metales del grupo VI y grupo VIII que se em -
plean usualmente en catalizadores de hidrodeshidrosulfuración co -
munican primordialmente actividad de desulfuración al cata -
30 lizador. Los metales activadores del grupo IV-B del catali -



1 zador de segunda serie de la presente invención mejoran la
actividad de desulfuración de los metales catalíticos del
grupo VI y grupo VIII, pero los metales del grupo IV-B son
relativamente caros, y suponen un aumento de coste del ca-
5 talizador. Aunque el catalizador activado proporcionará
una actividad aumentada de desulfuración en una primera eta-
pa de hidrodesulfuración, y por tanto se pueden emplear ven-
tajosamente en la primera etapa de la operación, los auto-
res de la presente invención han descubierto que la activi-
10 dad aumentada de desulfuración del catalizador activado,
cuando se emplea en una primera etapa de hidrodesulfuración,
es mucho menor que la mejora de la actividad de desulfura-
ción que se comunica por el catalizador activado en una se-
gunda etapa. Además, se ha hallado que esta relativamente
15 menor ventaja del catalizador activado, respecto al catali-
zador no activado, en una primera etapa de hidrodesulfura-
ción, disminuye con la edad progresiva del catalizador,
mientras que la relativamente mayor ventaja en actividad de
desulfuración, del catalizador activado respecto al catali-
20 zador no activado, en la segunda etapa, aumenta constante-
mente con la edad progresiva del catalizador. Otra desventa-
ja del uso del catalizador activado en una primera etapa es
que la vida de cualquier catalizador de primera etapa está
limitada finalmente por una desactivación por metales rela-
25 tivamente rápida e irreversible, y, con independencia de la
actividad de desulfuración del catalizador de primera eta-
pa, el peso total de azufre que se puede eliminar con cual-
quier catalizador de primera etapa está limitado por la de-
posición de metales sobre el catalizador. Este factor tien-
30 de a hacer menos económico, para tratar la mayoría de los



1 residuos de metales pesados, el incurrir en el coste adicional del catalizador activado en la primera etapa de la operación.

5 Según la presente invención, al menos un lecho del catalizador no activado se dispone aguas arriba de al menos un lecho del catalizador activado. Los lechos pueden estar dispuestos en un solo reactor o en reactores separados. Cuando se disponen en reactores separados, se obtiene una ventaja particular disponiendo una etapa de evaporación
10 instantánea de gas entre una primera etapa de catalizador no activado y una segunda etapa de catalizador activado.

En este último contexto, una primera etapa designa uno o más reactores que preceden a una etapa de evaporación instantánea entre etapas, mientras que una segunda etapa designa uno o más reactores que siguen a la etapa de evaporación instantánea entre etapas. La mayoría de los metales y azufre se eliminan de un aceite alimentado en al menos una primera etapa. Luego se pasa el aceite a por lo menos una segunda etapa, para eliminación del azufre, más refractario. En la segunda etapa, la causa primordial de la desactivación del catalizador es la coquización. La severidad de desulfuración es mayor en la segunda etapa que en la primera etapa, y es sabido que la coquización del catalizador aumenta con la severidad de desulfuración. La coquización del catalizador tiene lugar tan extensamente en la segunda etapa de hidrodeshulfuración que la velocidad de envejecimiento en la segunda etapa es considerablemente más rápida que la velocidad de envejecimiento en la primera etapa. En los procedimientos de hidrodeshulfuración de aceite residual en dos etapas, de la técnica anterior, empleando
20
25
30

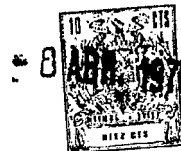


1 catalizadores no activados con una evaporación instantánea
entre etapas para eliminación de gases subproducto contami-
nantes, tales como sulfuro de hidrógeno, amoniaco e hidro-
carburos gaseosos, y con temperaturas progresivamente en au-
5 mento en cada etapa, para compensar el envejecimiento del
catalizador, es comúnmente conocido que tanto la velocidad
de envejecimiento del catalizador como la formación de co-
que sobre el catalizador son considerablemente mayores en
la segunda etapa que en la primera etapa. Este fenómeno de
10 gran coquización en la segunda etapa se puede explicar pro-
bablemente en base molecular. En la primera etapa, la exis-
tencia de grupos alcoholo periféricos en las moléculas de
asfalteno y resina de la alimentación proporciona un impedi-
mento estérico que tiende a impedir el contacto del cuerpo
15 interno de anillos policondensados, de las moléculas resi-
duales, con el catalizador. Sin embargo, el azufre de las
moléculas de asfalteno, muy refractario, no se elimina en
la primera etapa, y se ha de eliminar en una segunda etapa.
Este azufre es más refractario porque tiende a estar profun-
20 damente incrustado en el núcleo aromático. Después de la eli-
minación de algunos de los grupos alcoholo en la primera eta-
pa, las moléculas que entran en la segunda etapa están esté-
ricamente mejor adaptadas para permitir que el núcleo aromá-
tico entre ampliamente en contacto contra puntos catalíti-
25 cos, exponiendo los átomos de hidrógeno y carbono, y final-
mente al azufre incrustado, más íntimamente a la superficie
catalítica, induciendo así la coquización. Este mecanismo es
probablemente el responsable de la coquización reforzada del
catalizador y mayores velocidades de envejecimiento en la se-
30 gunda etapa, en comparación con la primera etapa.



1 Se ha descubierto que en una segunda etapa de de-
sulfuración el catalizador activado presenta gran actividad
de desulfuración con una formación de coque muy inhibida.
Esto es probablemente responsable de la mejora relativa ob-
5 servada en el catalizador activado, en la segunda etapa, al
aumentar la edad del catalizador. Además de la actividad de
desulfuración mejorada que se observa, y de la velocidad de
envejecimiento mejorada en la segunda etapa, los autores de
la presente invención han hallado también que se puede con-
10 seguir un grado dado de desulfuración con un consumo de hi-
drógeno sustancialmente menor, con el catalizador activado
en la segunda etapa, en comparación con el uso de un catali-
zador no activado en la segunda etapa. Este ahorro de hidró-
geno concuerda con los datos que muestran que el cataliza-
15 dor activado en la segunda etapa es considerablemente más
selectivo hacia la reacción de desulfuración que el catali-
zador no activado, de manera que el catalizador activado in-
duce considerablemente menos reacciones secundarias tales
como hidrogenólisis, saturación de aromáticos, eliminación
20 de metales, etc.

La selectividad del catalizador activado, en la
segunda etapa, para la reacción de desulfuración es tan gran-
de que se ha hallado que si en la segunda etapa se dispone
el volumen de catalizador activado suficiente para proporcio-
25 nar un doble ciclo de segunda etapa, correspondiente a cada
ciclo catalítico de primera etapa, solo se incurre en una
penalización nominal en el consumo de hidrógeno. Por ejem-
plo, en un caso en que el consumo de hidrógeno con suficien-
te catalizador activado en una segunda etapa, durante un ci-
30 clo de seis meses, fué $3,56 \text{ m}^3 \text{ N} / 100 \text{ L}$, se halló que el con-



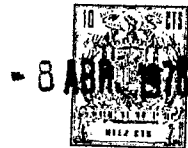
1 sumo de hidrógeno solo aumentó en $0,267 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$ cuando se
dispuso en el reactor de segunda etapa el catalizador sufi-
ciente para que durase durante un ciclo de doce meses. En
5 la misma operación de segunda etapa, el consumo de hidróge-
no para un ciclo de seis meses fué $5,34 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$, y cuando
estuvo presente en el reactor el catalizador no activado
suficiente para un ciclo de doce meses el consumo de hidró-
10 geno aumentó a $6,23 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$. Por tanto, la penalización
en hidrógeno para el doble ciclo de segunda etapa fué solo
 $0,267 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$ con el catalizador activado, pero fué $0,890$
 $\text{m}^3\text{N}/100 \text{ L}$ con el catalizador no activado. Estos datos mues-
tran que aunque el catalizador activado en la segunda etapa
15 proporciona gran ahorro del consumo de hidrógeno en un solo
ciclo, los ahorros relativos del consumo de hidrógeno se
magnifican cuando se emplea un relleno de catalizador de
segunda etapa para ciclo múltiple. La ventaja económica de
emplear un relleno de catalizador para ciclo múltiple en
la segunda etapa estriba en que el reactor de segunda etapa
20 no tiene que ser vaciado y llenado de nuevo cada vez que
tal cosa suceda para la primera etapa, ahorrando así en cos-
tes de funcionamiento del procedimiento.

Dado que tanto los catalizadores activados como
los no activados están sujetos a un ciclo de vida del cata-
25 lizador limitado por los metales, en una primera etapa de
desulfuración, y dado que la ventaja relativa para desulfu-
ración del catalizador activado, en una primera etapa de
operación, es relativamente pequeña y disminuye con la edad
del catalizador, el catalizador activado no se emplea en
30 una primera etapa de hidrodesulfuración de la presente in -

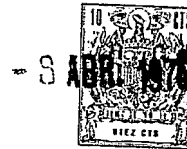


1 vención. En vez de ello, en la primera etapa se emplea el
catalizador no activado, menos costoso. Dado que el ciclo
de vida del catalizador en segunda etapa está limitado por
el coque, y dado que la ventaja particular del catalizador
5 activado es su gran resistencia frente a la coquización, se
gún la presente invención se emplea el catalizador activa-
do en una segunda etapa, o aguas abajo de una primera eta-
pa, precedido por un lecho de catalizador no activado. En
cualquier caso, el aceite de alimentación se pasa primero
10 sobre una cantidad suficiente de catalizador de hidrosulfuración
no activado, para efectuar la eliminación de la ma-
yoría de su contenido de azufre y metales, y luego se pasa
en serie sobre el catalizador activado, donde se elimina
una cantidad menor de azufre, el cual azufre es considera-
15 blemente más refractario. Así se utiliza el catalizador no
activado, más barato, en una etapa relativamente temprana
en la que la desactivación por metales es controlante, mien-
tras que el catalizador activado, más caro, se utiliza en
una etapa posterior en la que se controla la desactivación
20 por coque, dado que el catalizador activado es capaz de in-
hibir la coquización en magnitud mucho mayor que el catali-
zador no activado.

Del catalizador activado, en la segunda etapa, se
puede conseguir otra ventaja debido a que está relativamen-
25 te protegido del efecto de limitación del ciclo por desacti-
vación por metales. Los autores de la presente invención
han descubierto que el catalizador activado experimenta una
autorregeneración rápida en una operación en segunda etapa,
por eliminación in situ del coque superficial por aumento
30 de la presión de hidrógeno. Si el catalizador activado es-



1 tá en funcionamiento en una segunda etapa durante un cierto
periodo de tiempo a una primera presión parcial de hidróge-
no, seguido por un periodo de funcionamiento a una presión
parcial de hidrógeno relativamente mayor, y luego se vuelve
5 al funcionamiento a la primera presión de hidrógeno, los au-
tores de la presente invención han hallado que el cataliza-
dor presenta mayor actividad al volver a la presión de hi-
drógeno menor. La mayor actividad se pone en evidencia por
unos requisitos de temperatura reducida para un grado dado
10 de desulfuración, al volver el catalizador a la presión de
hidrógeno inicial. El catalizador activado cataliza la adi-
ción de hidrógeno al coque superficial al elevar la presión
de hidrógeno, de manera que se solubiliza una porción del
coque superficial y así se regenera parcialmente el catali-
15 zador. Se ha hallado que el catalizador activado presenta
un efecto cinético mejorado para la reducción de coque del
catalizador, usando el método de presión de hidrógeno aumen-
tada, en comparación con un catalizador no activado. Los en-
sayos demuestran que los requisitos de tiempo para mejorar
20 la actividad de un catalizador no activado de segunda eta-
pa, por elevación de la presión de hidrógeno, son considera-
blemente más largos que lo que se requiere para el cataliza-
dor activado. Por tanto, el catalizador activado puede pro-
porcionar una ventaja en la operación de segunda etapa, no
25 solo inhibiendo inicialmente la formación de coque, sino
también catalizando la eliminación de coque del catalizador
por hidrogenación para solubilizar el coque y llevarlo a
una corriente de aceite de procedimiento en circulación. Pa-
ra reactivar el catalizador de segunda etapa se debe aumen-
30 tar la presión parcial de hidrógeno al menos 3,5 kg/cm², ge



1 neralmente, y al menos 10,5 kg/cm² preferiblemente, y la se
gunda etapa se debe hacer funcionar a la presión mayor du -
rante al menos 24 horas.

5 Dado que la presión total en cualquier reactor
que emplee el catalizador activado está establecida por li-
mitaciones metalúrgicas del reactor, la presión de hidróge-
no no se puede aumentar arbitrariamente en una operación co-
mercial para reducir el nivel de coque sobre el catalizador.
Sin embargo, el efecto de descoquización del catalizador se
10 puede poner comercialmente en funcionamiento aumentando in-
termitentemente la pureza del hidrógeno en el reactor de ca-
talizador activado, para aumentar la presión parcial de hi-
drógeno sin aumentar la presión total en el reactor. Así se
puede hacer funcionar el procedimiento durante el periodo
15 de tiempo requerido para rejuvenecer el catalizador, utili-
zando una corriente de alimentación de hidrógeno que tenga
una presión parcial de hidrógeno elevada, a una presión to-
tal constante. Tras haber reducido el nivel de coque, el
funcionamiento del procedimiento puede volver a la menor pre-
20 sión parcial de hidrógeno, con el catalizador activado en
estado más activo. Esta operación se puede repetir un cier-
to número de veces, para extender la vida total del catali-
zador activado.

25 Un método práctico para efectuar un aumento inter-
mitente de la presión parcial de hidrógeno es reducir la ve-
locidad de alimentación de aceite al sistema de reacción.
En sistemas comerciales de hidrodeshulfuración en etapas múl-
tiples, el hidrógeno de aportación se carga generalmente a
un reactor de segunda serie, en vez de a un reactor de pri-
30 mera serie, ya que el reactor de segunda serie experimenta



1 el mayor problema de coquización. A proporción constante en
tre alimentación de hidrógeno y alimentación de aceite, una
reducción del caudal de alimentación de aceite dará como re
5 sultado una reducción de los requisitos de hidrógeno gaseo-
so de recirculación, a una proporción fija entre gas y acei
te. Dado que una porción del hidrógeno gaseoso de recircula
ción se pasa al segundo reactor, cualquier reducción del hi
drógeno de recirculación presenta una oportunidad para au -
mentar el caudal de hidrógeno de aportación al segundo reac
10 tor sin aumentar la presión total. Dado que el gas de recir
culación comprende 90 por ciento de hidrógeno, o menos, y
la corriente de aportación comprende hidrógeno de al menos
95 por ciento, este método puede aumentar intermitentemente
la presión de hidrógeno en la segunda etapa, para efectuar
15 una reducción del nivel de coque mientras está continuando
el procedimiento de hidrodeshulfuración.

Se observa que generalmente no es posible regenerar con éxito los catalizadores usuales de hidrodeshulfuración por métodos de combustión. Tales catalizadores contienen al menos algo de vanadio depositado por el petróleo de
20 alimentación, y se cree que durante la combustión en presen
cia de azufre se forman sulfatos de vanadio que revisten y
desactivan permanentemente al catalizador.

Los siguientes ensayos ilustran las ventajas del
25 catalizador activado en una segunda etapa del procedimiento
de hidrodeshulfuración de la presente invención. En todos los
ensayos, a no ser que se indique otra cosa, el aceite de ali
mentación a la primera etapa de desulfuración es un residuo
de petróleo de Kuwait reducido al 50%, que contiene 3,9 por
30 ciento en peso de azufre. En todos los ensayos, el cataliza



1 dor activado comprendía alúmina que estaba triplemente im-
pregnada con molibdeno, níquel y titanio, en ese orden,
conteniendo tres por ciento de níquel, ocho por ciento de
molibdeno y cinco por ciento de titanio, siendo el resto
5 alúmina. En todos los ensayos, el catalizador no activado
contenía 0,6 por ciento de níquel, 1,1 por ciento de cobal-
to, 8,7 por ciento de molibdeno, siendo el resto alúmina.

FIGURAS 1 y 2

La Figura 1 se explica en detalle en el Ejemplo
10 1, y la Figura 2 se explica en detalle en el Ejemplo 2. En
dichas figuras en ordenadas se representa el % en peso de
azufre en el producto de 191°C+. En ordenadas se representa
el tiempo en horas. A título de introducción a los ejemplos
1 y 2, se observa que la Figura 1 muestra los resultados de
15 una hidrodeshulfuración simulada en dos etapas, empleando un
catalizador de hidrodeshulfuración sin activar en ambas eta-
pas, mientras que la Figura 2 muestra los resultados de una
hidrodeshulfuración simulada en dos etapas empleando un cata-
lizador activado en ambas etapas. En ambas Figuras 1 y 2,
20 el tramo 0.5 LHSV se refiere solamente a una etapa, el tra-
mo 1.0 LHSV se refiere a la primera de dos etapas. El segun-
do tramo 1.0 LHSV se refiere a la segunda de las dos etapas.
Cada desulfuración simulada en dos etapas se compara en la
misma figura con una desulfuración en etapa única, efectua-
25 da con el mismo catalizador bajo las mismas condiciones a
la severidad de la desulfuración en dos etapas. Estas figu-
ras muestran que en todos los ensayos de primera y segunda
etapa el catalizador activado proporciona un producto que
tiene un nivel de azufre menor que el del catalizador no ac-
30 tivado. Estas figuras muestran también que existe una decidi-



1 da ventaja debida a la operación en dos etapas, en compara-
ción con la operación en etapa única, cuando se emplea un
catalizador activado o sin activar, pero que la ventaja de
la operación simulada en dos etapas se pierde rápidamente
5 a causa de una rápida desactivación del catalizador en la
segunda etapa con el catalizador no activado (lo que indica
rápida coquización), mientras que la ventaja de la opera -
ción simulada en dos etapas se conserva durante un periodo
extenso de operación bajo condiciones de segunda etapa cuan-
10 do se emplea el catalizador activado (lo que indica un re -
traso mejorado de la coquización).

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas del
catalizador activado en el funcionamiento en dos etapas. Se
emplearon en estos ejemplos unas condiciones excepcionales
15 para acentuar las ventajas que se pueden obtener en la ope-
ración en dos etapas con el catalizador activado. Por ejem-
plo, se emplearon presiones parciales de hidrógeno relativa-
mente altas para disminuir la ventaja general de la opera -
ción en dos etapas frente a la operación en etapa única. Ge-
20 neralmente, las presiones de hidrógeno altas son tan favora-
bles para la reacción que no se requiere el uso de dos eta-
pas. Además, la presión del producto líquido de la primera
etapa, tras retirar el material gaseoso que le acompaña, se
redujo hasta la presión atmosférica para permitir que el
25 sulfuro de hidrógeno y amoníaco disueltos escapasen del acei-
te de alimentación que se estaba cargando a la segunda eta-
pa. Así, se eliminó virtualmente la influencia positiva de
pequeñas cantidades de estos materiales sobre la moderación
y conservación de la actividad del catalizador de segunda
30 etapa, para disminuir más la ventaja de la operación en se-



1 gunda etapa y demostrar así más claramente las ventajas inherentes del catalizador activado, sobre el catalizador no activado.

EJEMPLO 1

5 Los ensayos que se muestran en la Figura 1 se efectuaron, todos, con un catalizador no activado a 199,5 kg/cm² de presión de hidrógeno y una temperatura de 414°C. Los ensayos que se muestran en la Figura 2 se efectuaron, todos, con un catalizador activado, bajo condiciones más
10 suaves, incluyendo una presión de hidrógeno más suave, de 194,6 kg/cm², y una temperatura más suave de 399°C.

En la meseta inicial de envejecimiento que se muestra en la Figura 1, se produjo en una etapa un producto con 0,225 por ciento de azufre, con el catalizador no activado, a una VEHL de 0,5. La velocidad espacial se elevó luego hasta 1,0, para proporcionar la segunda meseta de envejecimiento, en la que el contenido de azufre en el producto se niveló a 0,61 por ciento. El producto líquido de esta experiencia a VEHL 1,0 se separó de los productos gaseosos, se redujo su presión, y se usó, junto con hidrógeno nuevo, como alimentación de líquido para la siguiente experiencia sobre el mismo catalizador, también a VEHL 1,0. Los dos pasos en serie a VEHL 1,0 tuvieron como resultado una VEHL global de 0,5 para los dos pasos a VEHL 1,0. El contenido
20 inicial de azufre para el efluente de la segunda etapa era 0,19 por ciento, que es menor que el nivel de azufre de 0,225 por ciento de la etapa única a VEHL 0,5, y que indica que se consigue una ventaja en la desulfuración empleando desulfuración en dos etapas en vez de en etapa única, conjuntamente con una evaporación instantánea entre etapas. Se
30



1 ría de esperar una ventaja en la operación en dos etapas,
debido a que la fase de evaporación instantánea entre eta -
pas elimina sulfuro de hidrógeno y amoniaco, que son produc
5 tos de reacción, y debido a que hay una elevada presión de
hidrógeno en segunda etapa, resultante de la eliminación de
impurezas gaseosas. Sin embargo, la Figura 1 muestra que tu
vo lugar una desactivación muy rápida del catalizador de
segunda etapa cuando se empleó el catalizador no activado
en la segunda etapa, de manera que el nivel de azufre en el
10 producto de segunda etapa aumentó rápidamente y se niveló
a 0,24 por ciento, lo que es mayor que el nivel de azufre
obtenido en la anterior experiencia en paso único a VEHL
0,5. Por tanto, la Figura 1 muestra que el fenómeno de enve
jecimiento en segunda etapa cancela rápidamente la ventaja
15 de la operación en dos etapas, con lo que tras aproximada -
mente solo 24 horas de operación en segunda etapa no hay be
neficio neto para la operación en dos etapas. Por tanto, la
Figura 1 muestra que el catalizador no activado no pudo de
mostrar la estabilidad de envejecimiento en operación en se
20 gunda etapa que se demuestra en una operación en etapa úni
ca, como se indica en el ensayo en una etapa de la Figura 1.

Evidentemente, la ventaja observada inicialmente
en la segunda etapa, que se muestra en la Figura 1, es debi
da a la mayor presión parcial de hidrógeno en la segunda
25 etapa, debida a la evaporación instantánea entre etapas de
los gases contaminantes. Sin embargo, la rápida iniciación
del envejecimiento en la segunda etapa es probablemente de
bida al hecho de que el amoniaco y sulfuro de hidrógeno eli
minados en la etapa de evaporación instantánea entre etapas
30 se requieren para estabilizar el catalizador no activado,



1 frente a la coquización, en la segunda etapa. El sulfuro de
hidrógeno y amoníaco no se producen adecuadamente en la se-
gunda etapa, ya que la mayoría del azufre y nitrógeno del
aceite de alimentación se eliminan del aceite de alimenta-
5 ción en la primera etapa. Se cree que se requiere amoníaco
para moderar parcialmente la acidez del catalizador, mien-
tras que se requiere sulfuro de hidrógeno para mantener el
control del estado presulfurado activo del catalizador. La
razón de que el ensayo en etapa única de la Figura 1 muestra
10 se estabilidad del catalizador a la misma severidad de de-
sulfuración que el ensayo en dos etapas es aparentemente
que la operación en etapa única tuvo lugar enteramente en
presencia de la producción total de amoníaco y sulfuro de
hidrógeno en el sistema, mientras que la operación en segun-
15 da etapa tuvo lugar en presencia de tan solo la relativamen-
te pequeña producción de amoníaco y sulfuro de hidrógeno que
tuvo lugar en la segunda etapa.

La Tabla 1 muestra datos detallados de los ensayos
que se ilustran en la Figura 1.

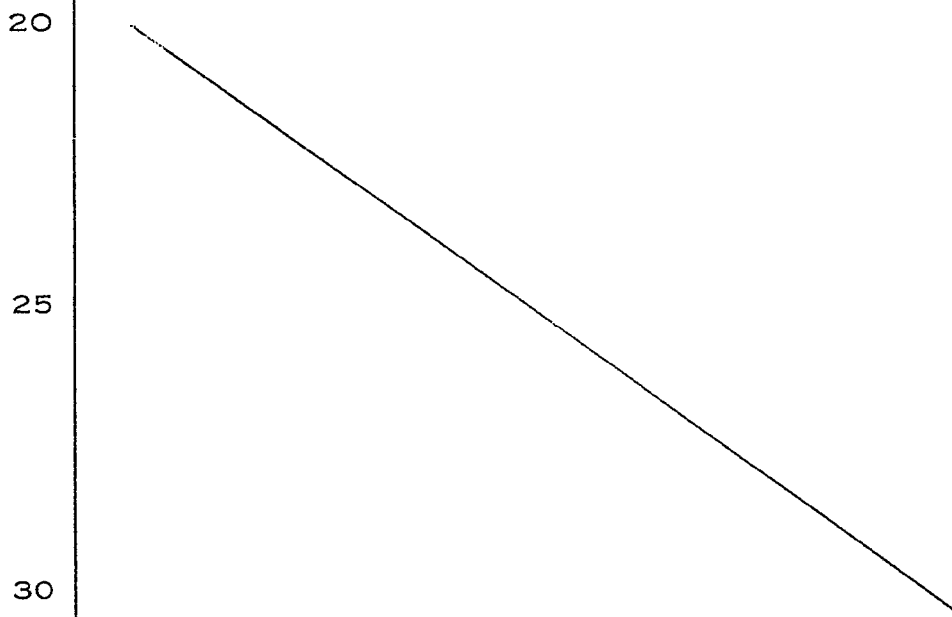


TABLA 1

DATOS DE LA FIGURA 1 - CATALIZADOR NO ACTIVADO
198 kg/cm² y 414°C

	<u>Alimenta- ción</u>	<u>Una eta- pa solo</u>	<u>Primera de dos etapas</u>	<u>Segunda de dos etapas</u>
VEHL	-	0,5	1,0	0,5
Azufre, % en peso	3,89	0,31	0,60	0,25
Nitrógeno, % en peso	0,22	0,11	0,14	0,11
Carbono, % en peso	-	87,06	-	87,34
Hidrógeno, % en peso	-	12,52	-	12,45
Níquel, ppm	15	0,1	1,8	0,2
Vanadio, ppm	54	< 0,1	1,6	< 0,1
API	15,4	25,3	23,4	24,8
Destilación, % en vol.:				
Condensado a °C				
5	333	259	287	264
10	399	295	322	301
30	451	384	406	390
50	519	446	470	453
80	-	565	-	568
craqueado a	551	575	572	568
% pasado	69	84	77	80
Residuo de carbono:				
Rams, D524	9,04	2,21	3,61	2,52

EJEMPLO 2

La Figura 2 muestra los resultados de ensayos similares, salvo en que se emplea un catalizador activado. La Figura 2 muestra que cuando el catalizador activado se emplea en dos etapas en serie, junto con una evaporación instantánea entre etapas, en contraste con una sola etapa, hay una mejora del procedimiento y ahorro de catalizador sustanciales, y que la velocidad de desactivación del catalizador de segunda etapa es tan baja, con el catalizador activado, que esta mejora aún tiene efecto y se conserva tras 80 horas de envejecimiento del catalizador de segunda etapa. Los resultados de la Figura 2 contrastan con los resultados de la Figura 1, que mostraban que la mejora debida a la operación en dos etapas se perdía tras solo 24 horas con el catalizador no activado, debido a envejecimiento del cataliza -



1 dor.

5 Todos los ensayos de la Figura 2 se efectuaron con un catalizador activado, bajo condiciones más suaves que los ensayos de la Figura 1, incluyendo una presión de hidrógeno de 194,6 kg/cm² y a una temperatura de 399°C.

10 La primera meseta de envejecimiento de la Figura 2 muestra los resultados de una operación en etapa única con el catalizador activado, en la que se produjo un producto que contenía 0,21 por ciento de azufre. Después se aumentó a 1,0 la velocidad espacial, resultando en un producto líquido que contenía 0,58 por ciento de azufre. El producto líquido cuya presión se redujo se acumuló a partir de la operación a VEHL 1,0, tras ser separado de los productos gaseosos, y el líquido cuya presión se redujo, junto con hidrógeno nuevo, se usó como alimentación para un segundo paso sobre el mismo catalizador, durante las últimas 80 horas del ensayo. La velocidad espacial para el segundo paso sobre el catalizador también fue 1,0, dando una velocidad espacial global de 0,5 para los dos pasos a VEHL 1,0, dado que el rendimiento de líquido de la primera sección fue 99,5 a 100 por cien en volumen. El producto de la segunda sección dió como término medio 0,17 por ciento de azufre, lo que es 0,04 por ciento menos de azufre que el que estaba contenido en el producto producido durante la porción en sección única del ensayo, a velocidad espacial 0,5, proporcionando así una ventaja en la operación en dos etapas con el catalizador activado. Sin embargo, a diferencia de las características de envejecimiento en la segunda etapa con el catalizador no activado, donde la ventaja de la operación en dos etapas solo se conservó durante 24 horas, debido a una rápida desactiva-

15
20
25
30



1 ción del catalizador de segunda etapa, la Figura 2 muestra
que con el catalizador activado, tras 80 horas de operación
en segunda etapa, la ventaja de la operación en dos etapas
aún tenía efecto y se mantenía. Por tanto, el catalizador
5 activado presenta la capacidad de conservar su actividad y
su resistencia contra la coquización en ausencia de amonia-
co y sulfuro de hidrógeno procedentes de la primera etapa,
que se eliminaron en la evaporación instantánea entre eta -
pas, aunque en la segunda etapa se produce relativamente po
10 co amoniaco y sulfuro de hidrógeno adicionales. En los ensa
yos, la eliminación entre etapas del amoniaco y sulfuro de
hidrógeno de primera etapa se acentuó reduciendo la presión
del líquido de entre etapas, con lo que se permitió que esca
pase del aceite incluso el amoniaco y sulfuro de hidrógeno
15 disueltos. Por tanto, el catalizador activado está libre de
dependencias del sulfuro de hidrógeno y amoniaco de primera
etapa, permitiendo una ventaja de actividad extendida en la
operación de segunda etapa, como resultado de la presión
parcial de hidrógeno reforzada resultante de la evaporación
20 instantánea entre etapas. De esta manera, el catalizador ac-
tivado proporciona una operación perfeccionada en segunda
etapa, pese a un envejecimiento prolongado, aunque la mayo -
ría del sulfuro de hidrógeno y amoniaco se producen en la
primera etapa y no entran en la segunda etapa, y aunque en
25 la segunda etapa se produce relativamente poco sulfuro de hi
drógeno y amoniaco.

Aparte de estas consideraciones respecto al cata-
lizador activado bajo los efectos de una operación en dos
etapas, una comparación de las Figuras 1 y 2 muestra que el
30 catalizador activado también era más activo que el cataliza-



1 dor no activado en una operación en etapa única. Aunque el
catalizador activado se ensayó a una temperatura que es
15°C menor que la del catalizador no activado, a VEHL 0,5,
5 en una operación en etapa única, produjo 0,21 por ciento
de azufre en el producto, frente a 0,225 por ciento para el
catalizador no activado; y a VEHL 1,0 en una etapa única
produjo 0,58 por ciento en peso de azufre en el producto,
frente a 0,61 por ciento para el catalizador no activado.
Por tanto, la ventaja antes demostrada para el catalizador
10 activado, respecto a su superioridad de envejecimiento en
segunda etapa, complementa a la ventaja de actividad del ca-
talizador activado, inherente a una operación en etapa úni-
ca.

La disminución del nivel de azufre en el producto,
15 debida a la operación en dos etapas, indica que se ha gana-
do una actividad apreciable por uso de un procedimiento en
dos secciones, de manera que, si se desea, la cantidad de
catalizador se puede disminuir considerablemente cuando se
usa un procedimiento en dos secciones con el catalizador ac-
20 tivado, en vez de un procedimiento en una sección, produciendo
un producto de contenido de azufre dado.

EJEMPLO 3

Se efectuó un ensayo extenso de envejecimiento de
catalizador, para demostrar más completamente la ventaja re-
25 lativa de envejecimiento de un catalizador activado, en la
segunda etapa de un procedimiento de hidrodesulfuración de
aceite residual. En este ensayo, el catalizador activado re-
dujo el contenido de azufre de un efluente de hidrodesulfura-
ción de primera etapa, desde 1 a 0,3 por ciento en peso de
30 azufre, después de una evaporación instantánea entre etapas.



- 8 A

1 La experiencia de envejecimiento para el catalizador activa
do se hizo a VEHL 1,0 y 128 kg/cm² de presión parcial de hi
drógeno. Este ensayo de envejecimiento se ilustra por la
curva inferior de la Figura 3. En dicha figura en ordenadas
5 se representan ΔF (2C) y en abscisas el tiempo en días.

Para fines de comparación, la curva superior de
la Figura 3 presenta la curva de envejecimiento en segunda
etapa para una operación de segunda etapa con catalizador
no activado, en la que el efluente de desulfuración de pri
10 mera etapa, sometido a evaporación instantánea, también se
redujo en contenido de azufre desde 1 a 0,3 por ciento en
peso, pero a la velocidad espacial de 0,5, más suave. Una
comparación de las curvas de envejecimiento de la Figura 3
muestra que el catalizador activado en la segunda etapa pre
15 senta una velocidad de desactivación considerablemente me
nor con la edad, en comparación con el catalizador no acti
vado, aunque el catalizador activado está perjudicado por
una velocidad espacial que es doble de la velocidad espacial
para el catalizador no activado. La Figura 3 muestra que el
20 catalizador activado, tras 150 días de operación en segunda
etapa a una velocidad espacial de 1,0, requirió una tempera
tura de solo 401^oC, mientras que el catalizador no activado,
tras 150 días de operación en segunda etapa, para conseguir
el mismo nivel de desulfuración a una velocidad espacial más
25 suave, de solo 0,5, requirió una temperatura de 416^oC. Por
tanto, la Figura 3 demuestra que en la segunda etapa el cata
lizador activado es considerablemente más de dos veces más
activo, en un procedimiento extenso de envejecimiento, en
comparación con el catalizador no activado, y que en la se
30 gunda etapa la ventaja relativa de actividad del catalizador



1 activado, respecto al catalizador no activado, aumenta progresivamente con la edad del catalizador.

EJEMPLO 4

5 La Figura 4 contiene los resultados de ensayos que muestran que la notable superioridad de envejecimiento en hidrosulfuración, del catalizador activado en una operación en segunda etapa, que se muestra en la Figura 3, no prevalece en la operación en primera etapa. Aunque una comparación de las Figuras 1 y 2 muestra que el catalizador activado es superior en actividad de hidrosulfuración al catalizador no activado, en una operación en primera etapa, la comparación de la Figura 4 con la Figura 3 muestra que la ventaja de utilizar el catalizador activado en la operación de primera etapa es mucho menor que en la operación de segunda etapa.

15 La Figura 4 compara los catalizadores activados y no activados en operación de primera etapa, utilizando para el catalizador activado el mismo perjuicio de velocidad espacial que se empleó en los datos de segunda etapa en la Figura 3, es decir, el catalizador activado se ensayó en una primera etapa a una VEHL de 1,0, mientras que el catalizador no activado se hizo funcionar bajo las mismas condiciones en una primera etapa, salvo por una VEHL de solo 0,5. Los ensayos de la Figura 4 se hicieron a una presión de hidrógeno de 159 kg/cm². Como se muestra en la Figura 4, en un ensayo inicial se pasaron a través de cada etapa única colas de columna atmosférica (FCA) de Kuwait, que contenían 3,9 por ciento en peso de azufre, para reducir su contenido de azufre a 0,82 por ciento en peso. La Figura 4 muestra que el catalizador activado requirió una temperatura aproximadamente 9,5°C



1 mayor que el catalizador no activado. Subsiguientemente se
pasaron sobre cada catalizador colas de columna de vacío
(FCV) de Kuwait, que contenían 5,7 por ciento en peso de
5 azufre, para reducir su contenido de azufre a 1,45 por cien-
to. En estos ensayos, los requisitos de elevación de tempe-
ratura para el catalizador activado, en comparación con el
catalizador no activado, aumentaron gradualmente de 9,5 a
17,9°C al aumentar la edad del catalizador.

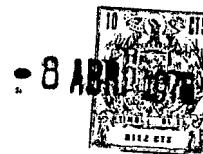
Por tanto, las Figuras 3 y 4 muestran tanto ensa-
10 yos de primera etapa como ensayos de segunda etapa, donde
el catalizador activado se compara con el catalizador no ac-
tivado, con un perjuicio uniforme de velocidad espacial re-
lativa aplicado a los ensayos que utilizan el catalizador
activado. La Figura 3 muestra que pese al perjuicio en ve-
15 locidad espacial, en la segunda etapa el catalizador activa-
do presenta una ventaja de temperatura frente al cataliza-
dor no activado, y la ventaja de temperatura aumenta con la
edad del catalizador. La Figura 4 muestra que con el mismo
perjuicio en velocidad espacial en la primera etapa, el ca-
20 talizador activado presenta una desventaja de temperatura
en comparación con el catalizador no activado, y la desven-
taja de temperatura permanece uniforme o aumenta con la
edad del catalizador. Por tanto, en un procedimiento con
una vida extensa del catalizador, el catalizador activado
25 puede no proporcionar ventajas económicas en operación en
primera etapa, debido al mayor coste relativo del cataliza-
dor activado, mientras que en operación en segunda etapa la
ventaja económica del catalizador activado aumenta con la
edad extendida del catalizador. Por tanto, la presente in-
30 vención es aplicable a procedimientos en los que hay una



1 producción extensa de aceite, basada en el catalizador. Co-
mo se muestra en la Figura 3, la ventaja relativa del cata-
lizador activado aumenta significativamente tras 20 ó 30
días de edad, lo que corresponde a una producción de aceite,
5 sobre el catalizador de segunda etapa, a VEHL 1, de 137,3
a 206 L de aceite por kg de catalizador.

EJEMPLO 5

Se hicieron cálculos basados en los resultados de
ensayo, para mostrar la ventaja conseguida en una operación
10 en etapa única utilizando un catalizador no activado, cuan-
do una porción del catalizador no activado, en el extremo
de aguas abajo respecto a un reactor de primera etapa, se
reemplaza por catalizador activado. El cálculo supone que
unos FCA de Kuwait que tienen 3,9 por ciento de azufre se
15 convierten a un producto que tiene 0,3 por ciento de azufre,
en una etapa única, a una temperatura de 371°C y una pre-
sión de hidrógeno de 159 kg/cm². En un cálculo de base em-
pleando catalizador no activado en todo el reactor, la VEHL
en una sección superior del reactor es 1,0 y la VEHL en una
20 sección inferior contigua del reactor es 0,3. En un cálculo
comparativo aún se emplea catalizador no activado en la mis-
ma sección superior del reactor, a una VEHL de 1,0, pero el
catalizador no activado de la sección inferior del reactor
está reemplazado por una cantidad menor de catalizador acti-
25 vado, proporcionando una velocidad espacial de 0,73 en la
sección del fondo. La menor cantidad de catalizador activa-
do en la segunda sección constituye la cantidad de cataliza-
dor activado requerida para continuar produciendo el produc-
to efluente con azufre que contiene 0,3 por ciento de azu-
30 fre. El uso de la menor cantidad de catalizador activado



1 constituye un ahorro del 58,9 por ciento en catalizador en
la sección del fondo, y un ahorro de hidrógeno de 2,63
m³N/100 L, o un ahorro de 41 por ciento de hidrógeno en la
sección del fondo. Basado en el reactor total, el uso del
5 catalizador activado en la sección del fondo proporciona un
ahorro de catalizador de 45,3 por ciento y un ahorro de hi-
drógeno de 18 por ciento.

EJEMPLO 6

10 La Tabla 2 relaciona las condiciones de operación
de final de experiencia, y las constantes de velocidad de
reacción de primer orden, para un catalizador tanto no acti-
vado como activado, para una operación en segunda etapa en
la que el nivel de azufre en el aceite, en un efluente de
desulfuración de primera etapa, se reduce de 1 a 0,3 por
15 ciento en peso. A aproximadamente 85 por ciento de desulfu-
ración de unos FCA de Kuwait, la cinética aparente de la
reacción de hidrodeshulfuración cambia de segundo grado a
primer grado. En consecuencia, los datos de la Tabla 2 es -
tán descritos por una cinética de primer orden. La constan-
20 te de velocidad de reacción de primer orden, corregida a
una temperatura de 399°C, es una medida directa de la acti-
vidad del catalizador. Las constantes de velocidad de reac-
ción se calculan usando las velocidades espaciales horarias
en peso, y muestran que en la segunda etapa el catalizador
25 activado es 33 por ciento más activo que el catalizador no
activado, a la misma edad en litros por kg.



1

TABLA 2

DESULFURACION EN SEGUNDA ETAPA

	<u>Catalizador no activado</u>	<u>Catalizador activado</u>
5 Edad, L/kg	664	664
Presión de hidrógeno, kg/cm ²	128	128
Temp. media del reactor, °C	397	398
Desulfuración, tanto por ciento	66,7	66,7
Consumo de hidrógeno, m ³ N/100 L	3,92	3,56
10 VEHL, hr ⁻¹	0,60*	0,88
VEHP, hr ⁻¹	0,77	1,04
Constante de velocidad de reacción de primer orden a 399°C	0,91	1,21

$$K = \ln \frac{S_{\text{entrada}}}{S_{\text{salida}}} \text{ VEHP}$$

15

* Velocidad espacial a la edad en litros por kg y temperatura indicadas. La mayoría de esta experiencia se hizo a una VEHL menor, de 0,35.

La Tabla 2 muestra también que el catalizador activado consiguió el mismo grado de desulfuración que el catalizador no activado, con un consumo de hidrógeno considerablemente reducido. Por tanto, el catalizador activado es más selectivo para la reacción de desulfuración que el catalizador no activado, y el ahorro de hidrógeno que se muestra en la Tabla 2 para el catalizador activado es una indicación de que las reacciones secundarias que consumen hidrógeno, tales como hidrogenólisis, saturación de aromáticos, eliminación de metales, etc, no tienen lugar con el catalizador activado en tanta magnitud como con el catalizador no activado.

30

La Tabla 2 muestra que el catalizador activado con



1 sigue el mismo nivel de azufre en el producto que el catali-
zador no activado, aunque funcionó a una velocidad espacial
considerablemente mayor. Por tanto, a una velocidad espa-
cial uniforme para los dos catalizadores, el catalizador ac-
5 tivado podría conseguir un nivel de azufre deseado a una
temperatura menor que el catalizador no activado, en la se-
gunda etapa, dado que a una presión de hidrógeno dada la ve-
lidad espacial y la temperatura son parámetros intercam-
biables.

10 En resumen, la Tabla 2 muestra que en comparación
con un catalizador no activado en la segunda etapa, el cata-
lizador activado consigue un nivel dado de desulfuración
con un consumo de hidrógeno menor, y a una velocidad espa-
cial mayor y/o una temperatura menor.

15 EJEMPLO 7

Se efectuaron ensayos para mostrar el efecto de
cambios de la presión parcial de hidrógeno sobre la veloci-
dad de envejecimiento del catalizador activado, en ópera-
ción en segunda etapa. Los resultados de estos ensayos se
20 ilustran en la Figura 5. Los ensayos de la Figura 5 se efec-
tuaron a una VEHL constante de 0,88. El punto de edad cero
de la Figura 5 representa un catalizador activado que ha es-
tado en operación continua a 128 kg/cm², produciendo produc-
to con 0,3 por ciento en peso de azufre, con envejecimiento
25 del catalizador a razón de 0,95^oC por día. Al elevar la pre-
sión de hidrógeno a 162 kg/cm², tras un periodo de equili-
brado del coque de solo 24 horas, se produjo un producto que
contenía 0,25 por ciento de azufre sin envejecimiento del ca-
talizador. Al volver a elevar la presión a 195 kg/cm², tras
30 otro periodo de equilibrado del coque de solo 24 horas, el



1 azufre en el producto disminuyó a 0,20 por ciento sin enve-
jecimiento del catalizador. Como se muestra en la Figura 5,
tras cada aumento de la presión de hidrógeno solo se necesi-
taron 24 horas para que el catalizador quedase equilibrado
5 en un estado estable más activo, lo que indica que se ha al-
canzado sobre el catalizador un nivel de coque en equilibrio
nuevo y más bajo. Aunque el nivel aumentado de desulfuración
es significativo, un efecto más importante de la presión au-
mentada fué la sustancial eliminación del envejecimiento
10 del catalizador, en comparación con la velocidad de enveje-
cimiento inicial de 0,95°C por día. Tras esos periodos de
operación a las presiones elevadas, el sistema se volvió a
llevar a la presión de hidrógeno original de 128 kg/cm²,
con la misma velocidad espacial y temperatura que habían pro-
15 ducido un producto con 0,3 por ciento en peso, y se halló
que durante aproximadamente un día el nivel de azufre en el
producto solo fué 0,25-0,26 por ciento. Esto muestra que el
empleo de presiones de hidrógeno elevadas indujo un aumento
de la actividad de desulfuración al volver a las condicio-
20 nes iniciales de presión de hidrógeno relativamente menor.

Para fines de comparación se hicieron ensayos con
un catalizador no activado en una segunda etapa, a 414°C y
VEHL de 0,5. Inicialmente, el catalizador no activado convir-
tió un aceite que contenía 1 por ciento de azufre, a una pre-
25 sión de hidrógeno de 130 kg/cm², en un producto que tenía
0,3 por ciento de azufre. Luego se aumentó la presión de hi-
drógeno a 166 kg/cm², y se requirió un periodo de transición
de siete días para que el nivel de azufre en el producto se
alinease al 0,21 por ciento. Tras 13 días de operación a
30 166 kg/cm², la presión de hidrógeno se aumentó a 175 kg/cm²



1 y se requirió un periodo de transición de tres días hasta
que el nivel de azufre en el producto se alinease a 0,185
por ciento. Tras siete días de operación a 175 kg/cm², la
presión de hidrógeno se aumentó a 200 kg/cm², y se requirió
5 un periodo de transición de cuatro días hasta que el nivel
de azufre en el producto se alinease a 0,125 por ciento.

Los ensayos anteriores muestran que aunque el ca-
talizador activado solo requiere un periodo de transición
de un día para que el catalizador se estabilice a un nuevo
10 nivel de actividad de equilibrio, por aumento de la presión
de hidrógeno en el procedimiento, el catalizador no activa-
do requirió periodos de transición de siete, tres y cuatro
días para estabilizarse a un nuevo nivel de actividad des-
pués de aumentos en la presión de hidrógeno. Por tanto, el
15 metal activador del grupo IV-B aparentemente no solo inhibe
la formación de coque sobre el catalizador, en primer lugar,
sino que también cataliza la eliminación de coque ya deposi-
tado sobre el catalizador, después de una elevación de la
presión de hidrógeno en el procedimiento. Esta característi-
20 ca permite una rápida y conveniente regeneración in situ del
catalizador activado, en la segunda etapa, con un periodo
reducido de interrupción de las condiciones de procedimien-
to deseadas.

La Tabla 3 da las inspecciones del producto hecho
25 a los tres niveles de presión en la segunda sección, duran-
te los ensayos de envejecimiento del catalizador activado,
de la Figura 5.



TABLA 3

DESULFURACION EN SEGUNDA ETAPA CON CATALIZADORES ACTIVADOS Y NO ACTIVADOS

VEHL	0,5	0,88	0,88	0,88
Presión de H ₂ (kg/cm ²)	132	128	162	195
Temperatura, °C	409	371-399	399	399
Catalizador	No activado	Activado	Activado	Activado
Alimentación	24,7	24,1	24,6	25,0
Densidad, °API	0,30	0,33	0,25	0,20
Azufre, % en peso	0,13	0,12	0,12	0,10
Nitrógeno, % en peso	87,14	87,27	86,06	87,36
Carbono, % en peso	12,40	12,46	12,56	12,55
Hidrógeno, % en peso	1,1	2,4	1,8	1,5
Níquel, ppm	0,7	3,6	2,5	1,4
Vanadio, ppm				
Destilación a vacío, % en vol. Condensado a 9C	278	284	284	293
5	301	308	314	319
10	386	387	388	396
30	450	454	453	456
50	-	577	577	574
80	577	586	586	583
Craqueado	3,12	3,31	3,04	2,61
Residuo de carbono, % en peso Rams.				

1

5

10

15

20

25

30

TABLA 3

		DESULFURACION EN SEGUNDA ETAPA CON CATALIZADORES ACTIVADOS			Y NO ACTIVA
	VEHL	-	0,5	0,88	0,88
	Presión de H ₂ (kg/cm ²)	-	132	128	162
5	Temperatura, °C	-	409	371-399	399
	Catalizador	Alimentación	No activado	Activado	Activado
	Densidad, °API	22,3	24,7	24,1	24,6
	Azufre, % en peso	1,0	0,30	0,33	0,25
	Nitrógeno, % en peso	0,18	0,13	0,12	0,12
10	Carbono, % en peso	86,79	87,14	87,27	86,06
	Hidrógeno, % en peso	12,21	12,40	12,46	12,56
	Níquel, ppm	6,9	1,1	2,4	1,8
	Vanadio, ppm	12,0	0,7	3,6	2,5
	Destilación a vacío, % en vol. Condensado a °C				
15	5	313	278	284	284
	10	331	301	308	314
	30	403	386	387	388
	50	470	450	454	453
20	80	-	-	577	577
	Craqueado	560	577	586	586
	Residuo de carbono, % en peso Rams.	4,15	3,12	3,31	3,04

25

30

01046

Hoja n.º



ACTIVADOS	Y NO ACTIVADOS	
0,88	0,88	0,88
128	162	195
371-399	399	399
Activado	Activado	Activado
24,1	24,6	25,0
0,33	0,25	0,20
0,12	0,12	0,10
87,27	86,06	87,36
12,46	12,56	12,55
2,4	1,8	1,5
3,6	2,5	1,4
284	284	293
308	314	319
387	388	396
454	453	456
577	577	574
586	586	583
3,31	3,04	2,61



1 Las inspecciones de alimentación de segunda etapa
y las inspecciones de producto, de una experiencia de enve-
jecimiento en segunda sección con catalizador no activado,
se presentan también en la Tabla 3. La gran actividad de de-
5 sulfuración del catalizador activado, junto con la disminu-
ción demostrada de la actividad de desmetalización, muestra
que el catalizador activado es un catalizador más selectivo
para la eliminación de azufre que un catalizador no activa-
do. Además, las temperaturas de destilación del cinco por
10 ciento muestran que el líquido producido con el catalizador
activado hierve más alto que el líquido producido con el ca-
talizador no activado. Por tanto, el catalizador activado
consigue la desulfuración con menos hidrocraqueo y consumo
de hidrógeno que un catalizador no activado. Estas observa-
15 ciones justifican, al menos en parte, el ahorro de hidróge-
no posible con el catalizador activado, indicado en el Ejem-
plo 8.

EJEMPLO 8

20 En un ejemplo utilizando el catalizador activado
con metal del grupo IV-B en la segunda etapa de un procedi-
miento de hidrosulfuración en dos etapas, para reducir el
contenido de azufre de un aceite residual con 1 por ciento
en peso de azufre, efluente de una primera etapa de hidrode-
25 sulfuración, hasta un producto con 0,3 por ciento en peso
de azufre, en una operación en segunda etapa con ciclo de
seis meses, se requiere una velocidad espacial horaria de lí-
quido de 1,3, mientras que si se ha de preservar la misma
cantidad de catalizador para que dure durante un ciclo de
doce meses, bajo condiciones de procedimiento por lo demás
30 sin cambiar, la velocidad espacial horaria de líquido reque-



1 rida se reduce a 1,09. En contraste, en el mismo procedi -
miento, si el catalizador no se activa con un metal del gru
po IV-B, la máxima velocidad espacial horaria de líquido
que se puede emplear es solo 0,5 durante un ciclo de seis
5 meses, y se ha de disminuir a 0,35 para un ciclo de doce me
ses. Por tanto, en una segunda etapa, una cantidad dada del
catalizador activado es capaz de tratar 2,6 veces más acei-
te en un ciclo de seis meses, y es capaz de tratar 3,1 ve -
ces más aceite en un ciclo de doce meses, en comparación
10 con un catalizador no activado en una operación de la misma
severidad.

Dado que el tiempo es proporcional al volumen de
catalizador en funcionamiento (tiempo espacial = $1/VEHL$),
en el caso del catalizador activado el tiempo espacial, ba-
15 sado en los anteriores resultados para el catalizador acti-
vado, en un ciclo de seis meses es 0,769 horas ($1/1,3$), y
en un ciclo de doce meses es 0,917 horas ($1/1,09$). Por tan-
to, para el catalizador activado, el incremento de tiempo
en funcionamiento requerido para aumentar un ciclo de segun
20 da etapa desde seis a doce meses es solo 0,148 horas. Por
otra parte, en el caso de un catalizador no activado, bajo
las mismas condiciones de procedimiento en segunda etapa,
el tiempo espacial horario de líquido es 2 horas ($1/0,5$) pa
ra un ciclo de seis meses, y es 2,857 horas ($1/0,35$) para
25 un ciclo de doce meses, de manera que el incremento de tiem
po espacial es 0,857 horas para la longitud adicional del
ciclo.

Es evidente que se requiere un aumento sustancial
mente menor del volumen de catalizador para aumentar la vi-
30 da de ciclo en segunda etapa desde seis a doce meses cuando



1 se emplea un catalizador activado, en comparación con el
uso de un catalizador no activado. Cuando se emplea un cata-
lizador activado en la segunda etapa, solo se requiere 19,2
por ciento más de catalizador para aumentar la longitud del
5 ciclo en segunda etapa desde seis a doce meses, pero cuando
se emplea un catalizador no activado se requiere 42,8 por
ciento más de catalizador para el mismo aumento de la vida
del ciclo. Por tanto, para aumentar la vida del ciclo en se-
gunda etapa desde seis a doce meses se requiere, en la se-
10 gunda etapa, $(0,857-0,148)/0,857 \times 100$, u 82,73 por ciento,
menos de incremento de catalizador activado, en comparación
con el catalizador no activado.

El consumo de hidrógeno en segunda etapa, para un
ciclo de seis meses, cuando se emplea el catalizador activa-
15 do, es $3,56 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$, y solo aumenta a $3,87 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$ para
un ciclo de doce meses, de manera que la penalización en hi-
drógeno por la presencia del catalizador adicional, cuando
se aumenta la longitud del ciclo, en el caso del catalizador
activado, es solo $0,27 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$. Por otra parte, cuando se
20 emplea el catalizador no activado, el consumo de hidrógeno
para un ciclo de seis meses es $5,34 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$, y se eleva a
 $6,30 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$ para un ciclo de doce meses, de manera que
la penalización en hidrógeno por la presencia del cataliza-
dor adicional, cuando se aumenta la longitud del ciclo de
25 seis a doce meses, es $0,89 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$. Estos datos de consu-
mo de hidrógeno están basados en catalizadores, tanto acti-
vados como sin activar, que se emplean hasta la misma tempe-
ratura de final de experiencia.

Por tanto, en comparación con el uso de un catali-
30 zador no activado, hay un ahorro de $1,78 \text{ m}^3\text{N}/100 \text{ L}$ cuando



1 se emplea el catalizador activado en la segunda etapa duran
te un ciclo de seis meses, y este ahorro aumenta a 2,43
m³N/100 L cuando se emplea el catalizador activado durante
un ciclo de doce meses. Dado que la penalización en hidró-
5 geno que tiene lugar con cualquier catalizador para una lon-
gitud de ciclo aumentada está causada por la existencia de
reacciones secundarias indeseadas, debidas a la presencia
del catalizador adicional, es evidente que la extremadamen-
te baja penalización en hidrógeno que tiene lugar con una
10 longitud de ciclo aumentada cuando se emplea el catalizador
activado refleja la gran selectividad del catalizador acti-
vado hacia la desulfuración, en vez de hacia reacciones se-
cundarias. Una reducción de las reacciones secundarias no
solo ahorra hidrógeno, sino también deja al catalizador ac-
15 tivado en estado más limpio y más activo, proporcionando
una vida en ciclo considerablemente más larga, en compara -
ción con el uso de un catalizador no activado en la segunda
etapa.

20 Si se desea, la muy pequeña penalización en hidró-
geno demostrada, con una vida en ciclo de segunda etapa en
aumento, permite que el catalizador activado se emplee para
ciclos múltiples en una segunda etapa sin cambios de catali-
zador, aunque la primera etapa correspondiente requiera cam-
bios de catalizador al final de cada ciclo debido a desacti-
25 vación por metales.

La Figura 6 ilustra un esquema de procedimiento de
la presente invención. Como se muestra en la Figura 6, el
aceite de alimentación se carga por la tubería 10, y el hi-
drógeno de recirculación se carga por la tubería 12, a la
30 parte superior del reactor 14 de primera etapa que contie



1 ne un lecho 16 estático de catalizador no activado. El
efluente de la primera etapa, por la tubería 18, se pasa a
una cámara 20 de evaporación instantánea de la que se reti-
ran los gases por la tubería 22, y de la que se retira lí-
5 quido por la tubería 24, para paso a un reactor 26 de se -
gunda etapa. El hidrógeno de aportación y de recircula -
ción se carga al reactor 26 por la tubería 28. El reactor
26 de segunda etapa contiene un lecho 30 estático de cata-
lizador activado. El producto se retira de la segunda eta-
10 pa por la tubería 32.

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco -
gen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Procedimiento para desulfurar un aceite de
alimentación que contiene asfalteno, que contiene azufre y
metales, a una presión de hidrógeno entre 70 y 350 kg/cm² y
una temperatura entre 316 y 482°C, que comprende pasar di -
cho aceite, junto con hidrógeno, en sentido descendente, a
través de etapas primera y segunda de hidrodesulfuración en
25 serie, comprendiendo el catalizador de dicha segunda etapa
metales del grupo VI y grupo VIII junto con una cantidad ac-
tivadora, que comprende 1 a 10 por ciento en peso, de metal
del grupo IV-B aplicado por impregnación sobre un soporte
que no se craquea, comprendiendo el catalizador de dicha pri-
30 mera etapa metal del grupo VI y grupo VIII sin dicha activa-



1 ción con metal del grupo IV-B sobre un soporte que no se
craquea, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de eva-
poración instantánea entre dichas primera y segunda etapas,
para retirar gases contaminadores de la corriente de aceite
5 que fluye desde dicha primera a dicha segunda etapa, y reti-
rar aceite desulfurado de dicha segunda etapa.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicha cantidad activadora de catalizador del grupo
IV-B comprende 2,5 a 8 por ciento en peso del catalizador
10 de segunda etapa.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde el soporte para los catalizadores, tanto de primera
como de segunda etapa, comprende alúmina.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
15 donde el metal del grupo IV-B es titanio.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde los metales del grupo VI y grupo VIII en los cataliza-
dores de primera y segunda etapa comprenden níquel y molib-
deno.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde se pasan por dicha segunda etapa al menos 137,3 li-
tros de aceite por kg de catalizador.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde se pasan por dicha segunda etapa al menos 206 litros
25 de aceite por kg de catalizador.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde la mayoría del azufre y metales contenidos en el acei-
te de alimentación se eliminan en dicha primera etapa.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde al menos el 70 por ciento del producto total hierve

30

8 ABR 1976



1 por encima del PEI del aceite de alimentación.

10^a.- Procedimiento para desulfurar un aceite de alimentación que contiene asfalteno.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 8 ABR 1976

P.A. Alberto

Por Poder

15

20

25

30

MCC.



FIG. 1

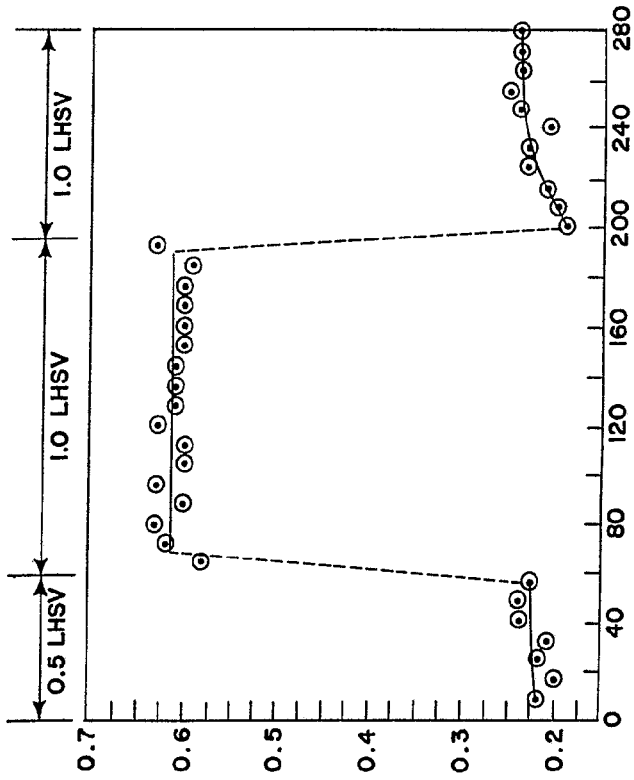
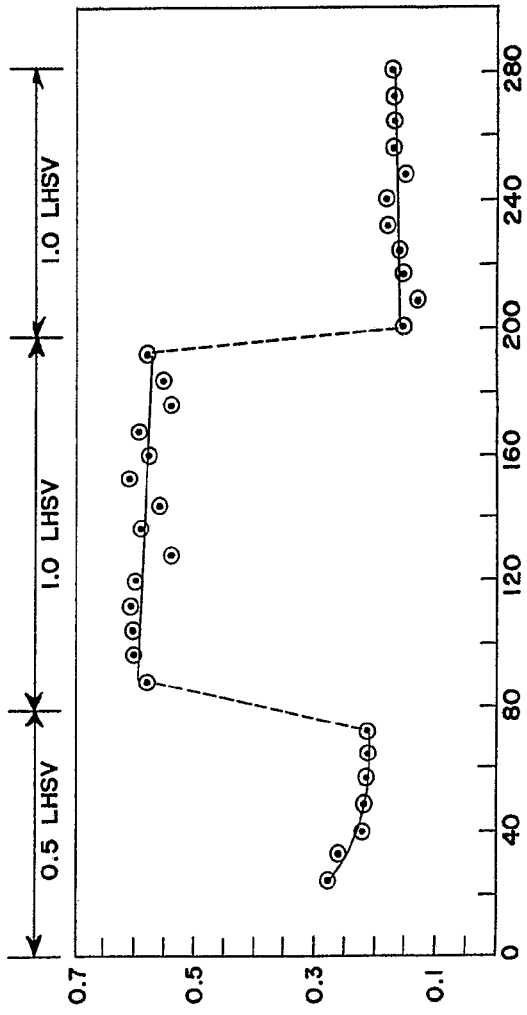


FIG. 2



Alberio de M...
Por Poder...

FIG. I

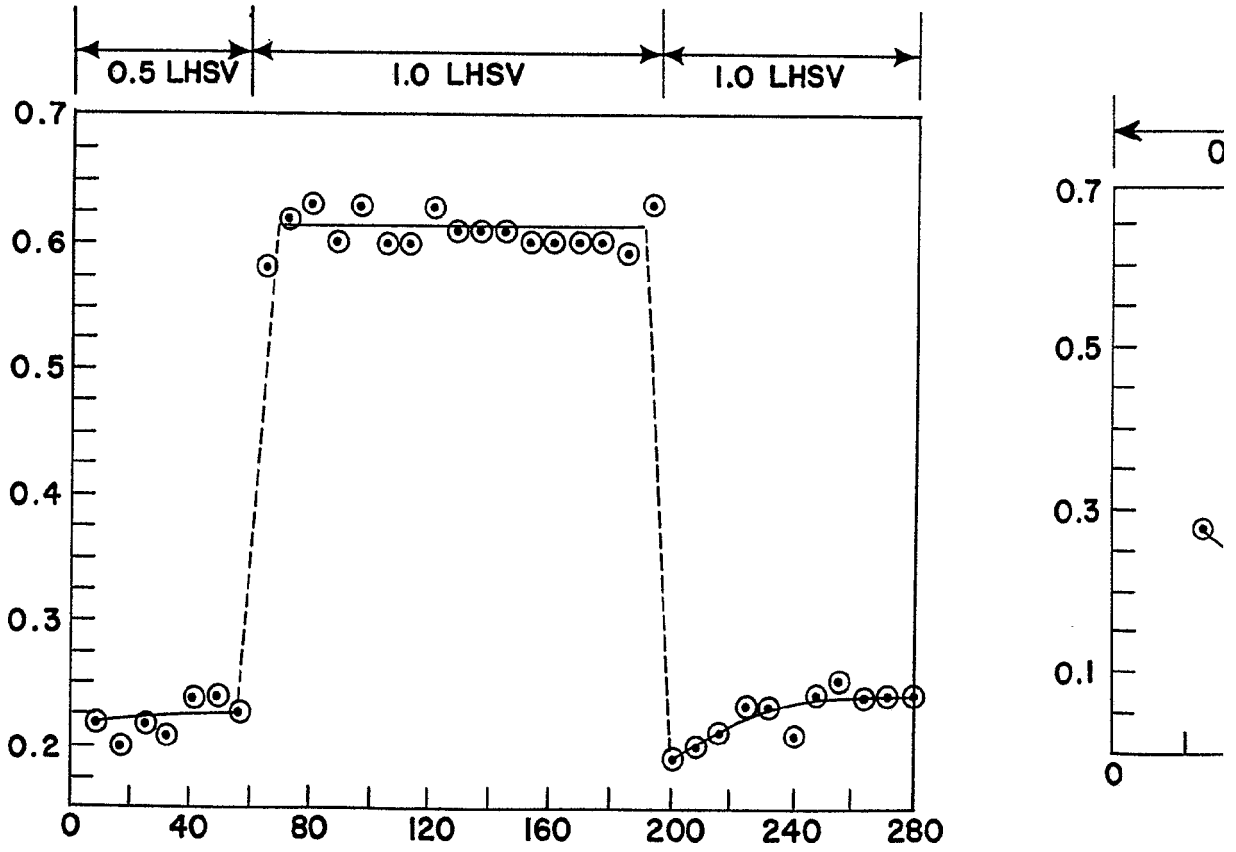
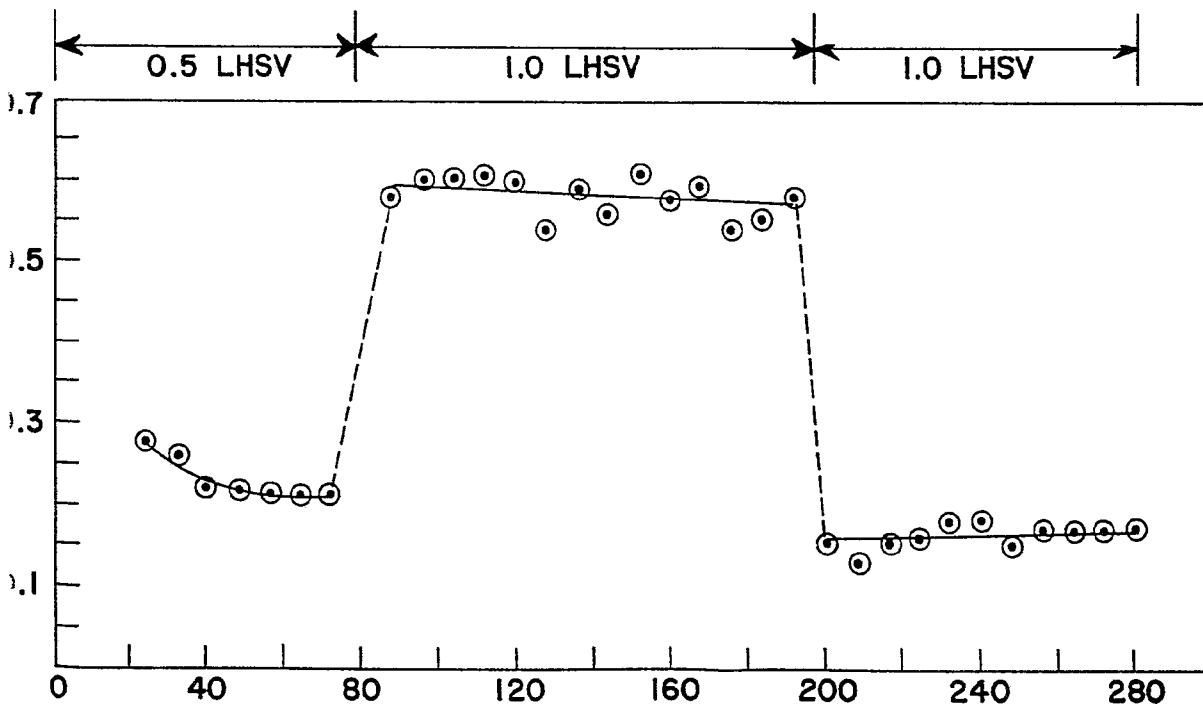




FIG. 2



Alberto de Lencastre
Por Poser



FIG. 3

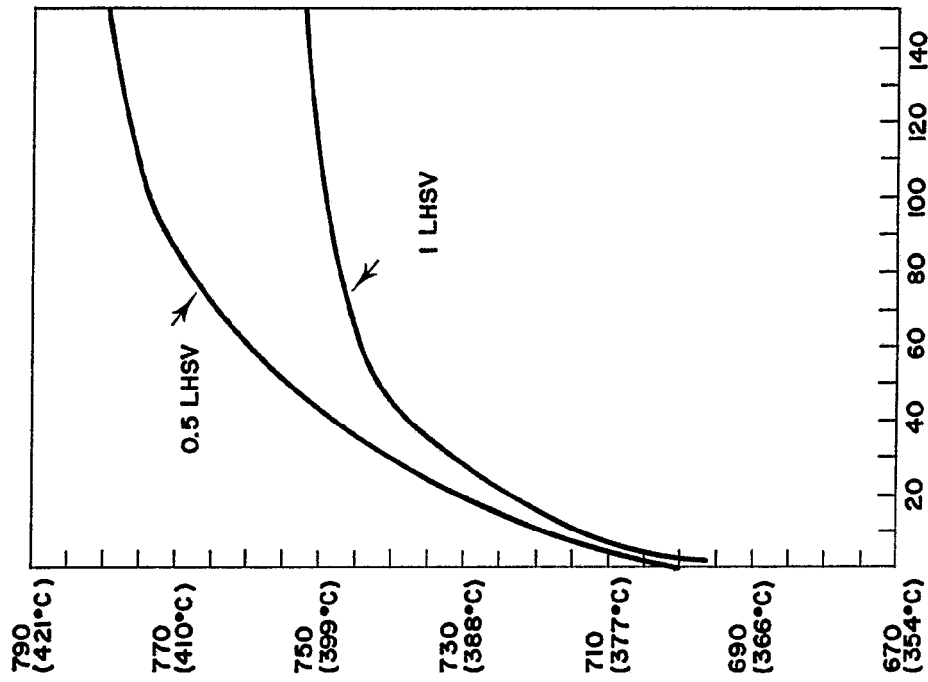
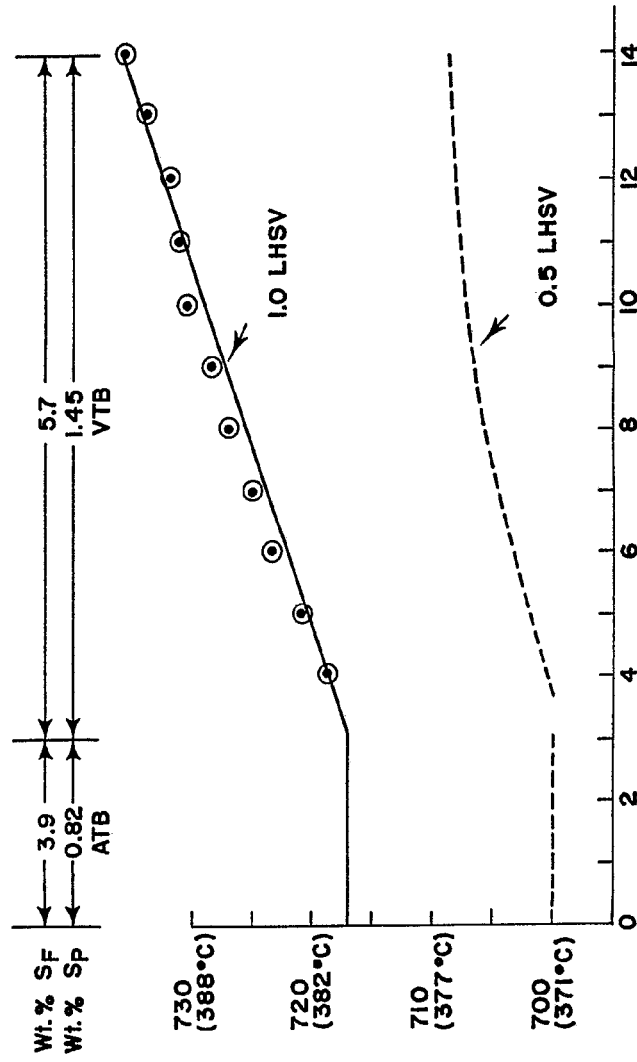


FIG. 4



Alberto de Alencar
 For [Signature]

FIG. 3

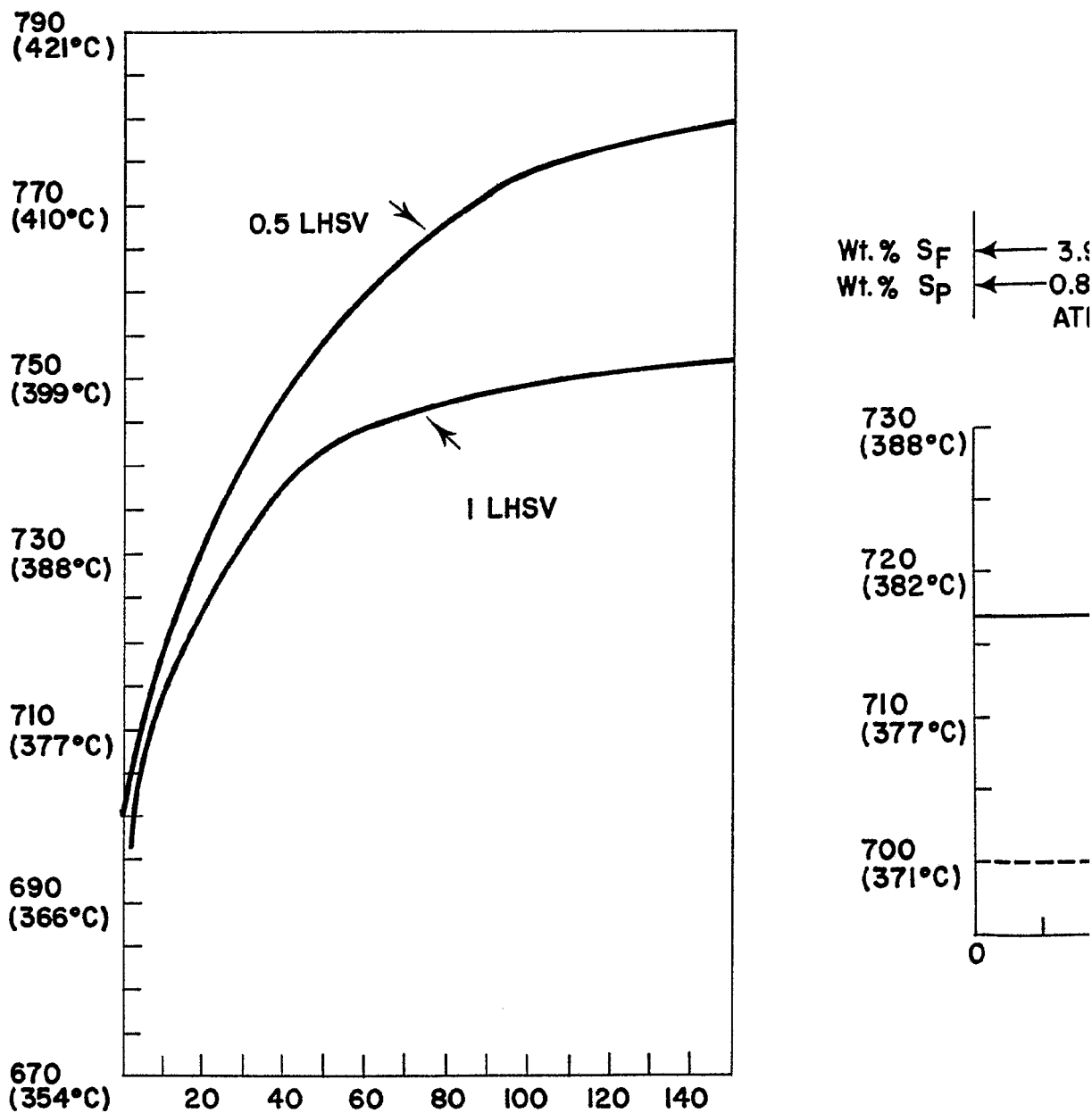
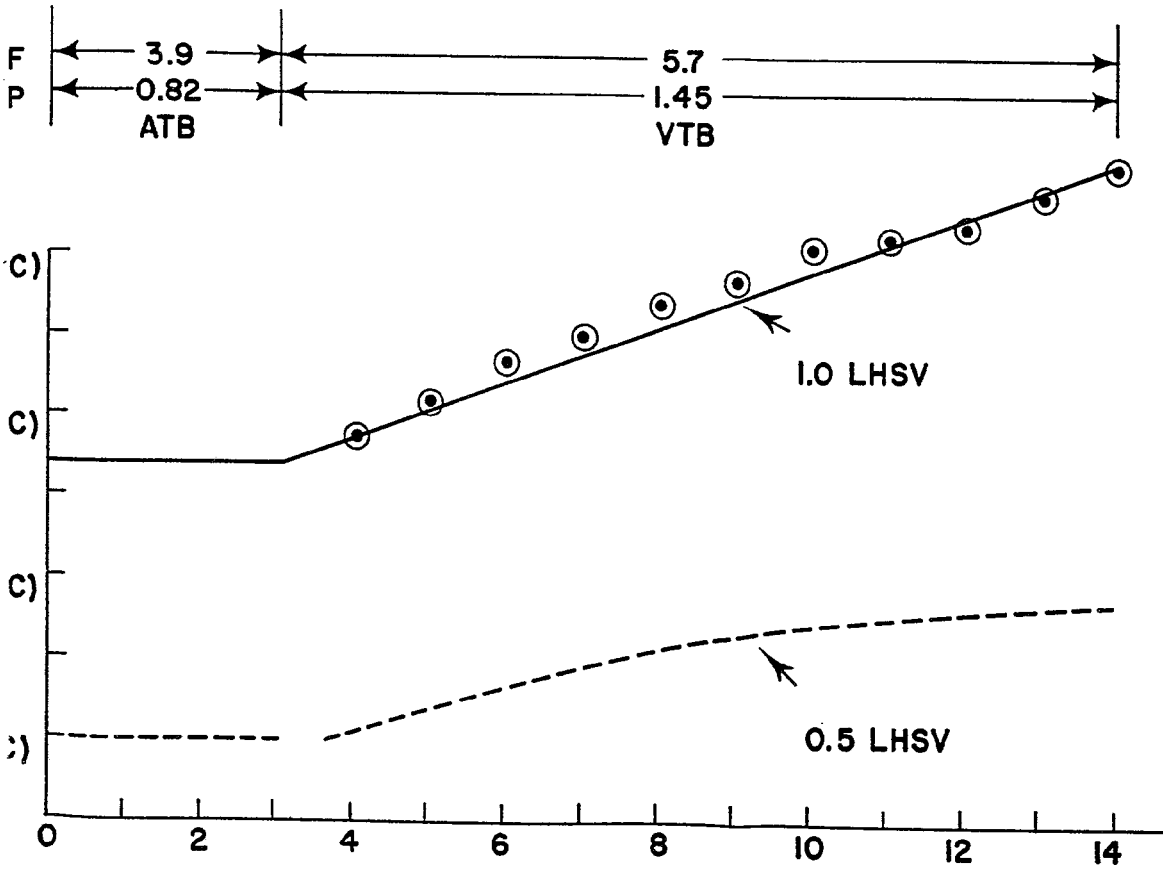




FIG.4



Alberto de Blasio
Por Poder



FIG. 5

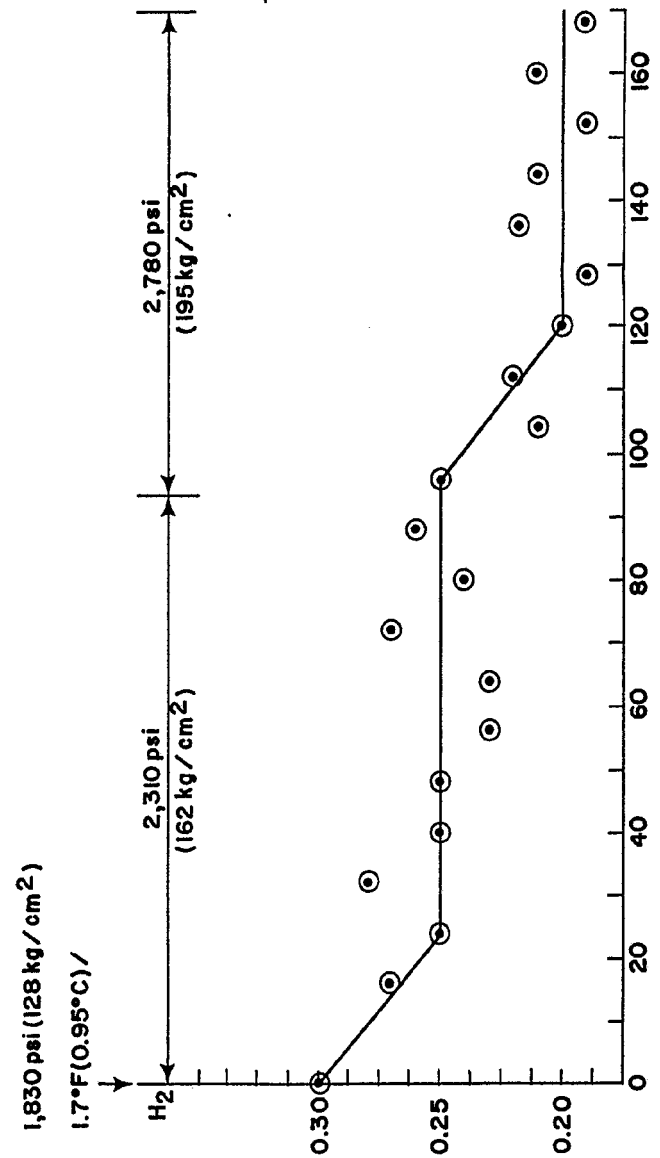
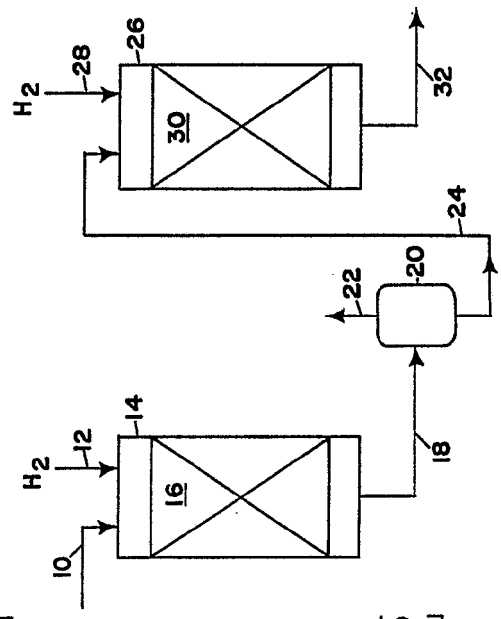


FIG. 6



Alberto de Mattos
 For Patent

FIG. 5

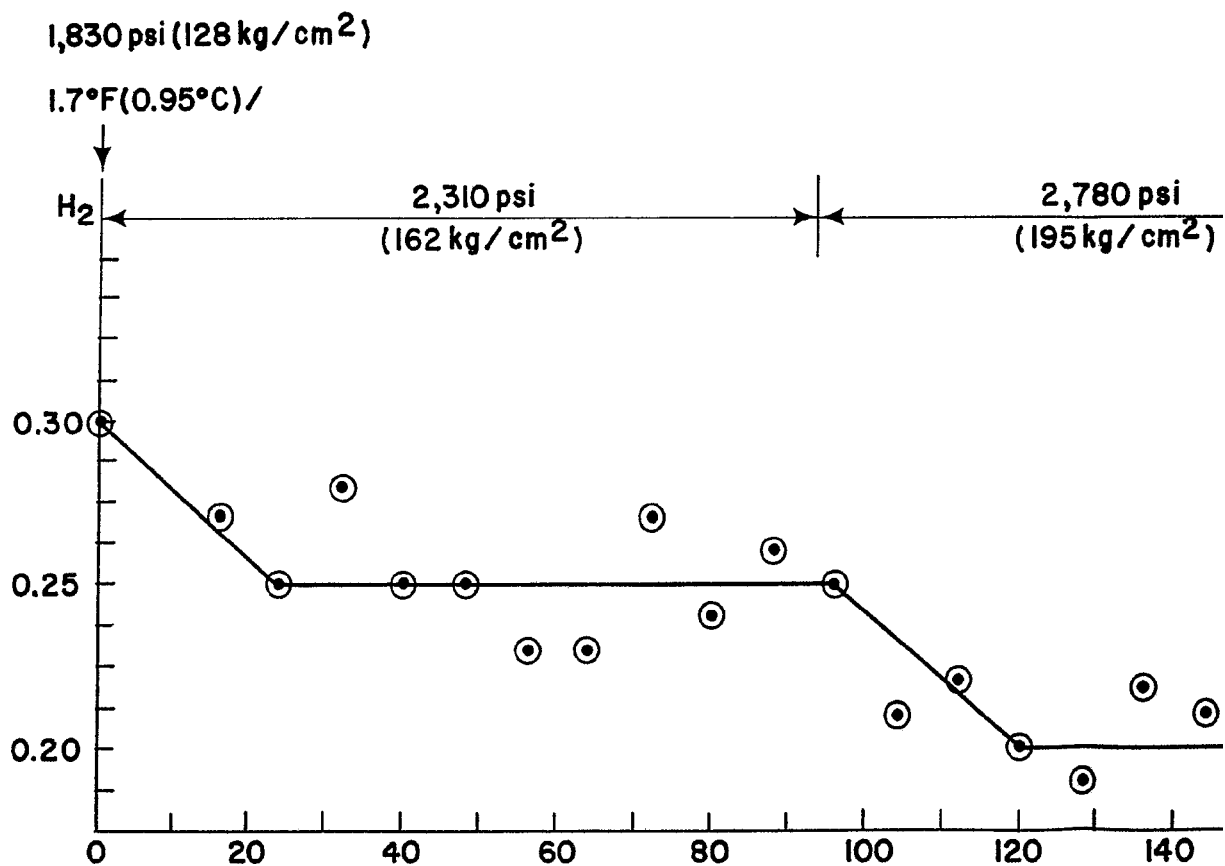
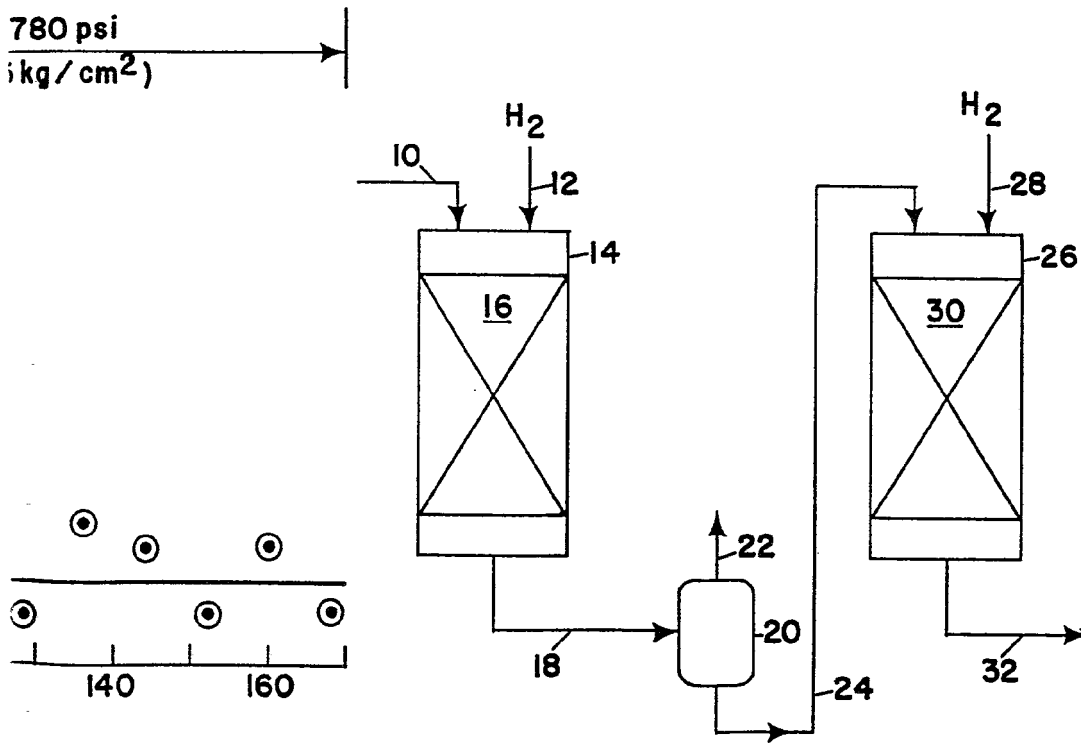




FIG. 6



Alberto de Elizalde
Por Poder. *[Signature]*