

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



455682

| | | |
|---------|-----------------------|----------|
| (19) ES | (11) NUMERO | (10) A 1 |
| (21) | | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 5-2-1.977 | |

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.922
U.S. Serial
No. 673.074

| | | |
|-------------------|------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES: | (32) FECHA | (33) PAIS |
| (31) NUMERO | | |
| 673.074 | 2-4-76 | EE.UU. |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|--------------------------|----------------------------------|--|

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRESULFURAR CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION".

(71) SOLICITANTE (S)

GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 2038 Pittsburgh, Pensilvania 15230, Estados Unidos de América.

(72) INVENTOR (ES)

Richard Emil Hildebrand y Angelo Anthony Montagna.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La hidrodesulfuración de materiales hidrocarburados son catalizadores que comprenden componentes hidrogenantes soportados seleccionados de entre los metales del Grupo VI-B y del Grupo VIII en una forma capaz de promover reacciones de hidrogenación, es convencional en la técnica. Catalizadores especialmente eficaces para el propósito de tales reacciones de hidrodesulfuración son los que comprenden molibdeno y dos miembros de los metales del grupo del hierro. Catalizadores preferidos de esta clase son los que contienen níquel, cobalto y molibdeno, pero otras combinaciones eficaces de materiales del grupo del hierro y molibdeno comprenden hierro-molibdeno-cobalto, níquel-molibdeno-hierro, así como combinaciones de níquel y molibdeno, cobalto y molibdeno, níquel y wolframio. Los componentes hidrogenantes o desulfurantes de tales catalizadores se emplean en forma sulfurada.

Aunque los componentes hidrogenantes indicados arriba pueden emplearse en cualesquiera proporciones unos con respecto a otros, son catalizadores especialmente eficaces aquellos en los que los componentes hidrogenantes consisten en (a) una combinación de 2 a 25%, preferiblemente de 4 a 16% en peso de molibdeno y al menos dos metales del grupo del hierro en los que los metales del grupo del hierro están presentes en tales proporciones que la relación atómica de cada metal del grupo del hierro con respecto al molibdeno es menor que aproximadamente 0,6, y (b) una combinación de aproximadamente 5 a 40%, preferiblemente 10 a 25% de níquel y wolframio en la que la relación atómica de wolframio a níquel es aproxi-

madamente 1:0,1 a 5, preferiblemente de 1:0,3 a 4.

En la preparación de los catalizadores de hidrodeshidrosulfuración, los componentes hidrogenantes se mezclan con un soporte de óxido refractario poroso, preferiblemente alúmina. El molibdeno, por ejemplo, puede depositarse sobre el soporte a partir de una solución acuosa de sales tales como molibdato amónico, paramolibdato amónico, pentacloruro de molibdeno, u oxalato de molibdeno. Después de secar, el soporte impregnado puede calcinarse para convertir el molibdeno en la forma de óxido. El soporte que contiene el molibdeno, que normalmente se halla en forma de cuerpos extruidos, gránulos, nódulos o bolas, puede tratarse después con una solución acuosa de la sal del metal del Grupo VIII seguido por secado en estufa y calcinación. Si se emplea un segundo metal del Grupo VIII, éste puede depositarse de una manera similar o simultáneamente con el primer metal del Grupo VIII. Los nitratos o acetatos de los metales del Grupo VIII se utilizan normalmente, aunque puede emplearse cualquier sal soluble en agua que no deje ningún residuo inconveniente. Si se desea, los metales del Grupo VIII y el molibdeno se pueden depositar simultáneamente, pero preferiblemente se depositan en secuencia con intercalación de secado en estufa, el cual se lleva a cabo normalmente a una temperatura comprendida entre 104 y 177°C durante un período de 1 a 24 horas.

Además de los componentes hidrogenantes del Grupo VI-B y del Grupo VIII, el catalizador de desulfuración puede contener también un metal del Grupo IV-B como promotor. En tales circunstancias, el metal del Grupo IV-B,

preferiblemente titanio o zirconio, está presente en el catalizador en una cantidad comprendida dentro del intervalo de 1,0 a 10,0 por ciento en peso basado en el peso total del catalizador. El metal del Grupo IV-B puede añadirse a la composición del catalizador por la técnica de impregnación del soporte calcinado con una solución acuosa de la sal del metal, tal como tetracloruro de titanio. El metal del Grupo IV-B se puede depositar sobre el soporte a continuación de la impregnación del soporte con los metales de los Grupos VI y VIII o simultáneamente con la deposición de los metales del Grupo VI y/o del Grupo VIII.

El vehículo o soporte empleado en la preparación del catalizador de hidrodesulfuración puede ser cualquier óxido refractario que tenga una superficie específica que exceda de 3 metros cuadrados por gramo, tal como alúmina pura, una alúmina estabilizada con sílice que contiene hasta aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el soporte de sílice, geles de sílice, vidrio de borosilicato lixiviado con ácido y espinelas; p.ej. aluminato de magnesio. Preferiblemente, sin embargo, el soporte es una alúmina que está exenta de sílice.

Convencionalmente, los catalizadores de hidrodesulfuración que se han descrito antes pueden presulfurarse después de la calcinación, o después de la calcinación y reducción por contacto del catalizador con una mezcla gaseosa de sulfuro de hidrógeno e hidrógeno a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 261 a 372°C y a presión elevada. Se han utilizado mezclas gaseosas que contienen concentraciones bajas o altas de sulfuro de

hidrógeno, empleándose preferiblemente mezclas gaseosas que contienen una concentración baja de sulfuro de hidrógeno por razones económicas. Los métodos de presulfuración convencionales que emplean sulfuro de hidrógeno u otros agentes sulfurantes están orientados a añadir a la composición catalítica al menos la cantidad estequiométrica de azufre requerida para sulfurar completamente los metales hidrogenantes de dicha composición catalítica.

Con el fin de asegurar que la reacción de sulfuración sea completa, el procedimiento de presulfuración se conduce normalmente hasta que la concentración del azufre contenido en el efluente total que sale de la zona de presulfuración es sustancialmente equivalente a la concentración de azufre en la alimentación a la zona de presulfuración. Normalmente, la etapa de presulfuración se conduce durante un período comprendido entre 16 y 24 horas a fin de asegurar la conversión completa de los metales hidrogenantes en las formas de sulfuro más estables.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por la invención se proporciona un método de presulfuración de un catalizador de hidrodeshulfuración mejorado por el cual el catalizador se pone en contacto con un hidrocarburo que contiene azufre a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 93 a 371°C y una presión comprendida en el intervalo de la presión atmosférica (1,05 kg/cm²) hasta 28 kg/cm² manométricos. La presulfuración se lleva a cabo en una atmósfera exenta de oxígeno y exenta de hidrógeno, preferiblemente en atmósfera de nitrógeno.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

El dibujo ilustra una realización específica del nuevo procedimiento de presulfuración cuando se compara con el método convencional para presulfurar catalizadores de hidrosulfuración.

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención está orientada a la presulfuración de los catalizadores de hidrosulfuración previamente descritos. Los catalizadores que contienen componentes hidrogenantes del Grupo VI-B y del Grupo VIII se ponen en contacto con un hidrocarburo que contiene azufre a una temperatura comprendida dentro del intervalo desde 93 a 371°C y a una presión de nitrógeno comprendida dentro del intervalo de la presión atmosférica (1,05 kg/cm²) a 28 kg/cm² manométricos.

15 El hidrocarburo que contiene azufre empleado en el procedimiento de presulfuración es un líquido en las condiciones de contacto y preferiblemente comprende un gasoil o un aceite para calefacción que hierve sustancialmente por encima de 204°C. El hidrocarburo líquido puede ser la alimentación al procedimiento de hidrosulfuración o cualquier otro hidrocarburo que hierva sustancialmente por encima de 204°C. Preferiblemente, el hidrocarburo líquido empleado en la etapa de presulfuración contendrá al menos 1,0 por ciento en peso de azufre, acortándose así el período de tiempo requerido para la etapa de presulfuración.

20 El contacto entre el hidrocarburo de presulfuración y el catalizador se lleva a cabo en una atmósfera inerte sustancialmente exenta de oxígeno y exenta de hidrógeno. Si se emplea un gas en la etapa de presulfuración,

30

el gas tiene que ser inerte en las condiciones de presulfuración y puede seleccionarse adecuadamente de entre el grupo constituido por argón, helio, dióxido de carbono y nitrógeno, siendo un gas inerte preferido el nitrógeno.

5 Preferiblemente, la presión de gas inerte empleada en la etapa de presulfuración está comprendida dentro del intervalo de 14 kg/cm² manométricos a 20 kg/cm² manométricos.

La presulfuración del catalizador se lleva a cabo hasta que la cantidad total del azufre contenido en el hidrocarburo puesto en contacto con el catalizador está comprendida dentro del intervalo de 200 a 1.400 por ciento en peso de la cantidad de azufre requerida para sulfurar los metales contenidos en el catalizador a sus formas completamente sulfuradas. Normalmente, cuando se emplea un hidrocarburo de presulfuración como se ha descrito arriba, el contacto entre el catalizador y el hidrocarburo puede llevarse a cabo a una velocidad espacial horaria en peso de azufre (peso de azufre en el agente de sulfuración por peso de catalizador y por hora) menor que 0,03 y en condiciones tales que el tiempo para conducir el procedimiento de presulfuración esté comprendido dentro del intervalo de 12 a 24 horas.

El catalizador presulfurado puede emplearse en la hidrodeshulfuración de materiales hidrocarbureados que contengan azufre. Generalmente, las condiciones de operación empleadas en el procedimiento de hidrodeshulfuración comprenden una temperatura comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 260 a aproximadamente 538°C, preferiblemente dentro del intervalo que va desde aproximadamente 316 a aproximadamente 427, y más preferiblemente en

5 el intervalo que va desde aproximadamente 343 a 416°C. La velocidad espacial puede estar comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10,0 volúmenes de material de carga por volumen de catalizador y por hora. El caudal de alimentación de hidrógeno empleado normalmente está comprendido entre aproximadamente 8,9 y aproximadamente 178 metros cúbicos normales por 100 litros del material de alimentación líquido. La presión empleada en el procedimiento puede estar comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente 7 a aproximadamente 350 kg/cm² manométricos.

10 Los materiales de alimentación que pueden hidrodeshulfurarse empleando los catalizadores presulfurados de esta invención incluyen la totalidad de las naftas y los hidrocarburos más pesados. Los materiales de alimentación particularmente adecuados son aquéllos que contienen una cantidad sustancial de componentes, esto es, mayor que el 50 por ciento en volumen, que hierven por encima de aproximadamente 204°C y preferiblemente por encima de aproximadamente 260°C. Tales materiales pueden ser petróleos brutos sintéticos tales como los derivados del aceite de esquistos bituminosos, de las arenas alquitranosas y del carbón, o crudos de petróleo totales o cualquier fracción individual de los mismos. Así, por ejemplo, el material de alimentación al procedimiento de hidrodeshulfuración puede ser un crudo que se ha liberado de componentes ligeros por destilación a presión atmosférica, puede ser una fracción residual de vacío que hierve sustancialmente por encima de 510°C. Análogamente, puede ser una nafta o cualquiera de las fracciones

15

20

25

30

destiladas intermedias, tales como un aceite para calefacción que hierva por encima de aproximadamente 232 a aproximadamente 343°C o un gasoil que hierva desde por encima de aproximadamente 343 a 510°C.

5 Los ejemplos que siguen se presentan para ilustrar los objetos y ventajas de la invención. No se tiene la intención, sin embargo, de que la invención quede limitada a las realizaciones específicas presentadas aquí.

EJEMPLO I

10 En este ejemplo se presulfuró una composición de catalizador que comprendía 0,5 por ciento en peso de níquel, 1,0 por ciento en peso de cobalto, y 8,0 por ciento en peso de molibdeno sobre alúmina, empleando hidrocarburos que contenían azufre en ausencia de hidrógeno y oxígeno en cuatro operaciones. El hidrocarburo empleado en cada una de las etapas de presulfuración se identifica y caracteriza en la Tabla I siguiente:

TABLA I

| | Operación Nº. 1 (Gasoil de vacío) | Operaciones 2 y 3 (Aceite para calefacción) | Operación Nº. 4 (Colas de la torre atmosférica) |
|-------------------------|--|---|---|
| Densidad, °API | 20,3 | 37,8 | 16,8 |
| Azufre, % en peso | 1,99 | 1,11 | 3,79 |
| Nitrógeno, % en peso | 0,13 | 0,04 | 0,21 |
| Carbono, % en peso | 86,01 | 86,60 | 84,74 |
| 15 Hidrógeno, % en peso | 11,87 | 12,25 | 11,36 |
| Alfaltenos, % en peso | - | - | 2,6 |
| Destilación, °C: | | | |
| Punto inicial | 399 | 209 | 315 |
| Punto final | 565 | 337 | -- |
| 10% | 423 | 228 | 352 |
| 50% | 474 | 270 | 498 |
| 25 90% | 528 | 320 | -- |

30

En todas y cada una de las operaciones, las condiciones de presulfuración incluían una velocidad espacial de 1,0 VEHL, una presión de 14 kg/cm² absolutos y un tiempo de presulfuración de 24 horas. La temperatura empleada en cada una de las operaciones de presulfuración fue como se muestra abajo en la Tabla II.

TABLA II

| | <u>Temperatura, °C</u> |
|----------------|------------------------|
| Operación nº 1 | 343 |
| Operación nº 2 | 260 |
| Operación nº 3 | 204 |
| Operación nº 4 | 343 |

Los catalizadores presulfurados preparados se emplearon después de ello en la hidrosulfuración de una alimentación hidrocarburada caracterizada como se muestra abajo en la Tabla III.

TABLA III

| | |
|----------------------|-------|
| Densidad, °API | 22,5 |
| Azufre, % en peso | 1,01 |
| Nitrógeno, % en peso | 0,17 |
| Carbono, % en peso | 86,61 |
| Hidrógeno, % en peso | 12,21 |
| Destilación, °C: | |
| Punto inicial | 260 |
| Punto final | -- |
| 10% | 313 |
| 50% | 464 |
| 90% | -- |

Las condiciones de hidrosulfuración empleadas en cada una de las operaciones incluían una velocidad espacial de 0,5 VEHL, una presión parcial de hidrógeno de

138,60 kg/cm² absolutos y un caudal de hidrógeno circulante de 754 metros cúbicos normales/m³ de carga. Durante cada operación se ajustó la temperatura para mantener una concentración de azufre en el producto de 0,32 por ciento en peso. Después de 200 horas de operación, la temperatura media del reactor para cada una de las operaciones fue como se muestra a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

| | <u>Temperatura, °C</u> |
|----------------|------------------------|
| Operación N° 1 | 369 |
| Operación N° 2 | 372 |
| Operación N° 3 | 366 |
| Operación N° 4 | 371 |

EJEMPLO II

En este ejemplo se compara el comportamiento de un catalizador preparado por el nuevo procedimiento de presulfuración con el comportamiento de un catalizador que había sido presulfurado por un procedimiento convencional. El catalizador de hidrosulfuración del Ejemplo I se sometió a un procedimiento de presulfuración convencional que comprendía poner en contacto al catalizador durante un período de 12 horas con el gasoil de vacío de la Tabla I en presencia de una presión de hidrógeno de 140 kg/cm² manométricos, haciéndose circular el hidrógeno a través del catalizador a un caudal de 39,0 m³ normales/100 litros. El gasoil de vacío se hizo pasar a través del catalizador a la velocidad espacial de 1,0 VBHL y a una temperatura de 343°C.

Después de ello, el catalizador presulfurado convencionalmente se empleó en una operación de hidrode-

5 sulfuración utilizando la alimentación y las condiciones de hidrosulfuración del Ejemplo I. El dibujo es ilustrativo de la temperatura requerida para mantener un producto hidrocarburado desulfurado que tenía 0,32% en peso de azufre durante la operación (Operación N° 5).

En dicho dibujo se representa en ordenadas la temperatura media del reactor para producir 0,32% en peso de azufre en el producto. En abscisas se representa la edad del catalizador en horas.

10 Los resultados de la hidrosulfuración de la Operación N° 3 del Ejemplo I se representa también en el dibujo. Una comparación de las Operaciones 3 y 5 demuestra que el nuevo procedimiento de presulfuración da como resultado una mejora en el procedimiento de hidrosulfuración. Para una edad del catalizador de 200 horas, por ejemplo, el catalizador preparado por la nueva técnica de presulfuración muestra una ventaja de temperatura de 4,4 °C. Esta ventaja de temperatura, como se indica en el dibujo, aumenta a medida que aumenta la edad del catalizador. Para 280 horas, la diferencia de temperatura es 7,8°C.

15 Aunque la invención se ha descrito con referencia a realizaciones, referencias, y detalles específicos, diversas modificaciones y cambios resultarán evidentes para los expertos en la técnica y se considera que quedan comprendidos en esta invención.

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-

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

5 1ª.- Un procedimiento para presulfurar catalizadores de hidrosulfuración, que consiste esencialmente en poner en contacto inicialmente un catalizador que comprende componentes de hidrogenación del Grupo VI-B y del Grupo VIII sobre un soporte de óxido refractario con un hidrocarburo líquido que contiene azufre en una atmósfera sustancialmente exenta de oxígeno y exenta de hidrógeno y a una presión comprendida dentro del intervalo de la presión atmosférica hasta 28,1 kg/cm² manométricos y a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 93 a 371°C, mantener el contacto entre dicho catalizador y dicho hidrocarburo líquido que contiene azufre hasta que la cantidad total de azufre contenida en dicho hidrocarburo puesta en contacto con dicho catalizador está comprendida dentro del intervalo de 200 a 1.400 por ciento en peso de la cantidad de azufre requerida para sulfurar completamente los metales a la temperatura y presión de contacto, y después de ello poner en contacto dicho catalizador con una alimentación hidrocarburada que contiene azufre en condiciones de hidrosulfuración.

20 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho hidrocarburo que contiene azufre comprende un gasoil o aceite para calefacción.

25 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el contacto inicial se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno.

30 4ª.- El procedimiento de la reivindicación

1ª, en el que dicho hidrocarburo líquido que contiene azufre contiene al menos 1,0 por ciento en peso de azufre.

5 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador contiene también un componente de hidrogenación del Grupo IV.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador comprende níquel, cobalto y molibdeno sobre alúmina.


10 7ª.- Un procedimiento para presulfurar catalizadores de hidrodesulfuración.

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

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

Madrid, 05.FEB.1977

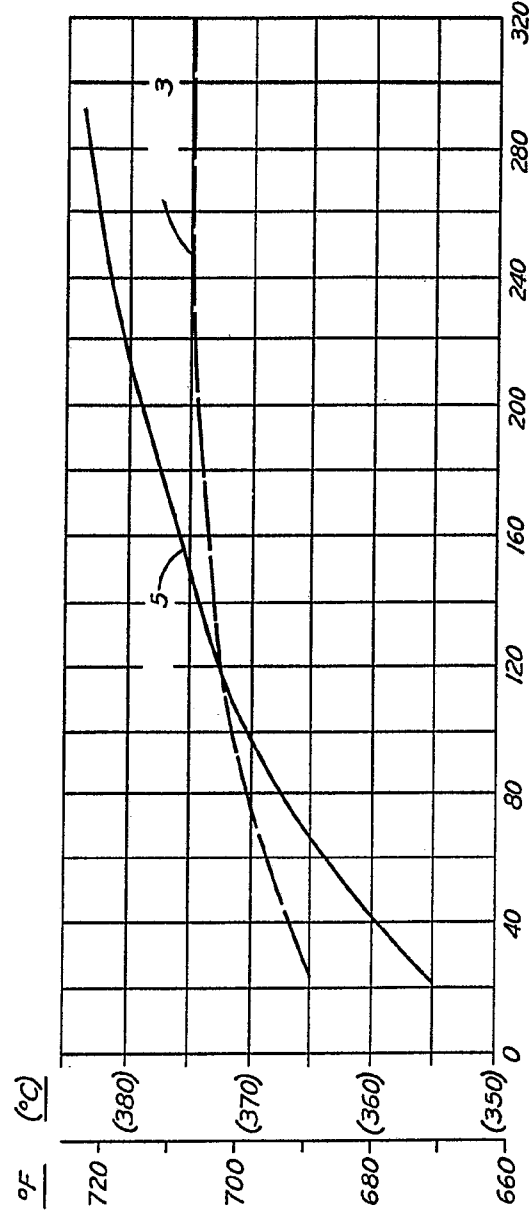
P.A.

20 **Alberto de Elizaburu**
Por Poder 

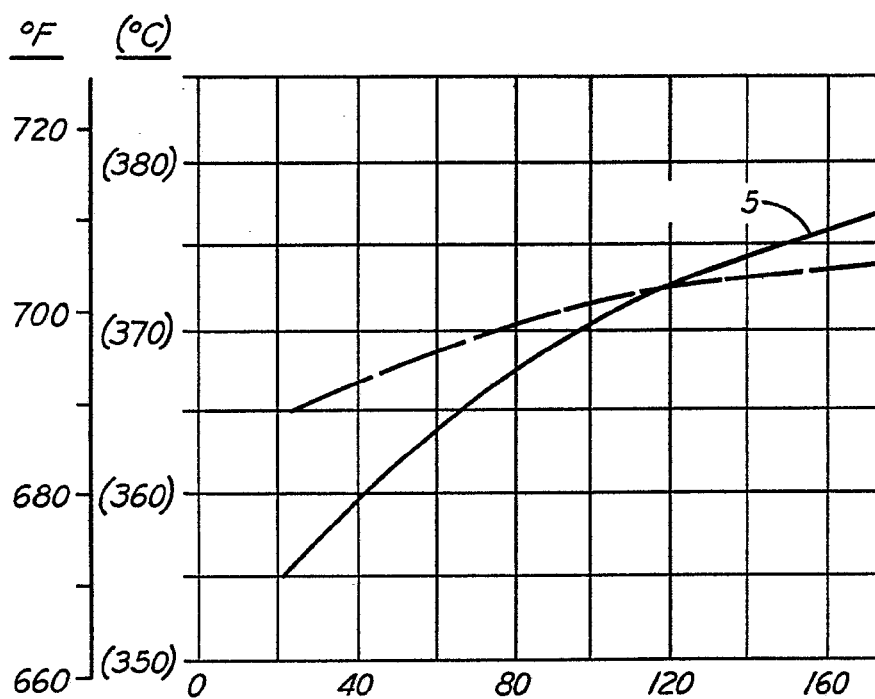
25

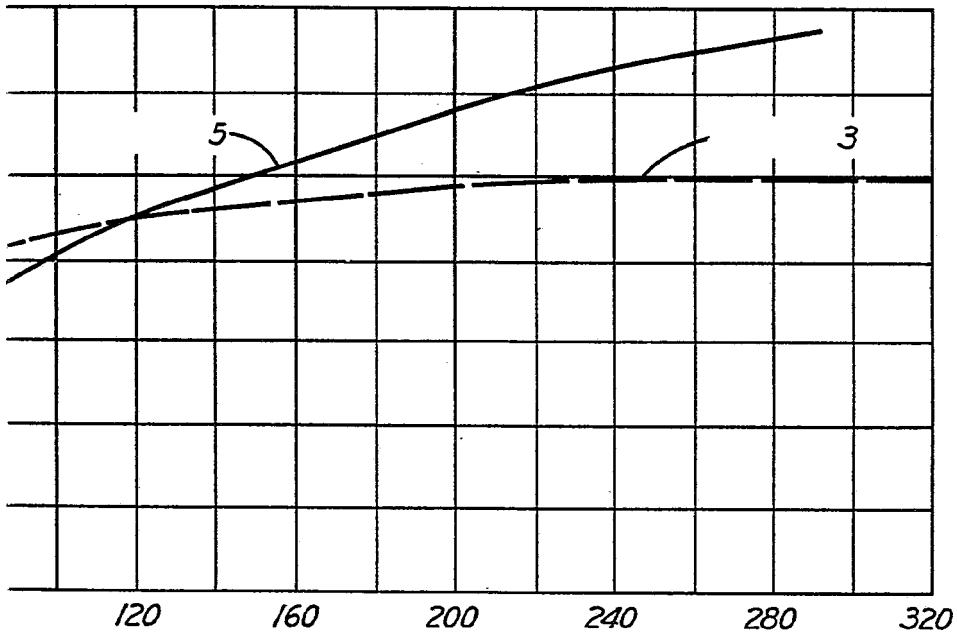
30

CAL.



Alberio de Elizburu
Por Padre





Alberto de Elizaburu
Por Poder,
[Signature]