

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11

21

NUMERO

476.344

19 A1

FECHA DE PRESENTACION

26-12-78

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
967.413	7 de diciembre de 1.978	EE.UU. de A.
967.432	7 de diciembre de 1.978	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE UNA CORRIENTE DE HIDROCARBURO PESADO.

71 SOLICITANTE (S)  
STANDARD OIL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)  
Leonard Michael Quick., Albert Lloys Hensley, Jr.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con el tratamiento catalítico en presencia de hidrógeno de corrientes de hidrocarburos pesados que tienen asfaltenos, metales, compuestos de nítrógeno y compuestos de azufre.

5 Es muy conocido ya que diversos compuestos organometálicos y asfaltenos están presentes en crudos de petróleo y otras corrientes de hidrocarburos pesados de petróleo, tales como residuos de hidrocarburos de petróleo, corrientes de hidrocarburos derivadas de arenas impregnadas de brea y, corrientes de hidrocarburos derivadas de carbones. Los metales más  
10 comunes encontrados en dichas corrientes de hidrocarburos son níquel, vanadio e hierro. Dichos metales son muy perjudiciales para diversas operaciones de refino de petróleo, tales como hidrocracking, hidrodeshulfuración y cracking catalítico. Los metales y asfaltenos causan un taponamiento intersticial  
15 del lecho catalítico y reducen la vida del catalizador. Los diversos depósitos metálicos sobre un catalizador tienden a envenenar o desactivar este último. Además, los asfaltenos tienden a reducir la susceptibilidad de los hidrocarburos a la desulfuración. Si un catalizador, tal como un catalizador  
20 de desulfuración o un catalizador de cracking fluidificado, se expone a una fracción hidrocarbonada que contiene metales y asfaltenos, el catalizador se llegará a desactivar rápidamente y tendrá que separarse prematuramente del reactor y reemplazarse por un nuevo catalizador.  
25

Aunque son conocidos ya los procesos para el hidrotreatmento de corrientes de hidrocarburos pesados, incluyendo, pero no de forma limitativa, crudos pesados, crudos reducidos y residuos de hidrocarburos de petróleo, todavía no se  
30 conocen ampliamente los procesos catalíticos en lecho fijo

para convertir dichas alimentaciones, sin una precipitación apreciable de asfaltenos y sin un taponamiento también apreciable del reactor, y con una separación eficaz de metales y otros contaminantes, tales como compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno. Si bien las porciones pesadas de las corrientes de hidrocarburo podrían utilizarse como combustible de baja calidad o como fuente de materiales de tipo asfáltico, los factores políticos y económicos de hoy día requieren que dicho material sea hidrotratado al objeto de eliminar peligros ambientales y obtener una proporción superior de productos utilizables a partir de dichas alimentaciones.

Es bien conocido que las corrientes de hidrocarburo de petróleo pueden hidrotratarse, es decir, hidrodeshulfurarse, hidrodeshnitrogenarse y/o hidrocraquearse en presencia de un catalizador que comprende un componente de hidrogenación y un material soporte adecuado, tal como una alúmina, una alúmina-sílice o sílice-alúmina. El componente de hidrogenación comprende uno o más metales del grupo VI y/o VIII de la Tabla Periódica de Elementos, tal como la Tabla Periódica presentada en la página 628 de WEBSTER'S SEVENTH NEW COLLEGIATE DICTIONARY, G. & C. Merriam Company, Springfield, Massachusetts, U.S.A. (1.963). Han resultado ser de utilidad las combinaciones de metales como cobalto y molibdeno, níquel y molibdeno, cobalto, níquel y molibdeno y níquel y tungsteno. Por ejemplo, la Patente USA No. 3.340.180 describe que las corrientes de hidrocarburos pesados que contienen azufre, materiales asfálticos y compuestos metalíferos como contaminantes, pueden hidrotratarse en presencia de un catalizador que comprende dicha combinación de metales y una alúmina activada que tiene menos de 5 % de su volumen de poros en forma de poros con un radio de 0 unidades

Angstrom [  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  ] (0 nm) a 300  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (30 nm) con poros con un radio superior a 100  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (10 nm), y que tiene menos de 10 % de dicho volumen de poros con poros con un radio superior a 80  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (8 nm).

5           La Patente USA No. 4.016.067 describe que las corrientes de hidrocarburos pesados pueden desmetalizarse y desulfurarse en un sistema catalítico doble en el cual el primer catalizador comprende un metal del grupo VI y un metal del grupo VIII, preferiblemente molibdeno y cobalto, compuesto con un  
10 soporte de alúmina que tiene un contenido demostrable de delta y/o tetra-alúmina y que tiene al menos el 60 % de su volumen de poros con poros con un diámetro de aproximadamente 100  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (10 nm) a 200  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (20 nm), al menos un 5 % aproximadamente del volumen de poros con poros de un diámetro superior a 500  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (50 nm),  
15 y un área superficial de hasta 110 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente, y en donde el segundo catalizador comprende un componente de hidrogenación similar compuesto con una base refractaria, preferiblemente alúmina, y tiene al menos el 50 %, y preferiblemente al menos el 60 %, de su volumen de poros constituidos por  
20 poros de un diámetro de 30  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (3 nm) a 100  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (10 nm) y un área superficial de al menos 150 m<sup>2</sup>/gramo.

          La Patente USA No. 2.890.162 describe que los catalizadores que comprenden componentes catalíticos activos sobre alúmina que tienen un diámetro de poro más frecuente de 60  $\overset{\circ}{\text{Å}}$   
25 (6 nm) a 400  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (40 nm) y poros que pueden tener diámetros superiores a 1.000  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (100 nm) son adecuados para la desulfuración, hidrocracking, hidroformación de hidrocarburos nafténicos, alquilación, reformado de naftas, isomerización de parafinas y similares, hidrogenación, deshidrogenación y diversos tipos  
30 de operaciones de hidrorrefinado, e hidrocracking de resí-

duos y otros materiales que contienen asfaltenos. Se ha sugerido que los componentes activos y promotores adecuados comprenden un metal o un compuesto catalítico de varios metales, encontrándose el molibdeno y el cromo entre 35 metales indicados.

5

La Patente Británica No. 1.051.341 describe un proceso para la hidrodeshidrogenación de ciertos aromáticos, cuyo proceso emplea un catalizador consistente en óxidos o sulfuros de un metal del grupo VI soportados sobre una alúmina, que tiene una porosidad de 0,5 ml/gramo a 1,8 ml/gramo y un área superficial de 138 a 200 m<sup>2</sup>/gramo, debiéndose al menos el 85 % de la porosidad total a poros que tienen un diámetro de 150 Å (15 nm) a 550 Å (55 nm).

10

Las Patentes USA Nos. 3.245.919 y 3.267.025 describen procesos de conversión de hidrocarburos, tales como reformado, hidrocracking, hidrodeshidrogenación, isomerización, hidrogenación y deshidrogenación, que utilizan un catalizador de una cantidad catalítica de un componente metálico seleccionado de metales de los grupos VI y VIII, tales como cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, níquel, cobalto y metales del grupo del platino, sus compuestos y mezclas de los anteriores, soportados sobre gamma-alúmina obtenida por secado y calcinación de un producto de alúmina boehmita y que tiene una estructura de poros que totaliza al menos 0,5 cm<sup>3</sup>/gramo aproximadamente con poros superiores a 80 Å (8 nm) de tamaño.

15

20

25

La Patente USA No. 3.630.888 describe el tratamiento de alimentaciones de hidrocarburos residuales en presencia de un catalizador que comprende un promotor seleccionado del grupo consistente de elementos del grupo VIB y del grupo VIII de la Tabla Periódica, óxidos de los mismos y combinaciones de

30

los mismos, y un agente catalítico particulado de sílice, alúmina y sus combinaciones, que tiene un volumen total de poros superior a 0,40 cc/gm cuyo volumen de poro comprende microporos y canales de acceso, estando separados estos últimos intersticialmente a través de la estructura de los microporos, teniendo una primera porción de los canales de acceso un diámetro comprendido entre 100 Å (10 nm) y 1.000 Å (100 nm), aproximadamente, y cuya primera porción comprende 10 a 40 % del volumen de poros, teniendo la segunda porción de los canales de acceso un diámetro superior a 1.000 Å (100 nm) y cuya segunda porción comprende de 10 a 40 % del volumen de poros, y siendo el resto del volumen de poros microporos que tienen diámetros inferiores a 100 Å (10 nm), cuyo resto comprende 20 a 80 % del volumen total de poros.

La Patente USA No. 3.114.701, si bien indica que en los procesos de hidrorrefinado los compuestos de nitrógeno se eliminan de los hidrocarburos de petróleo en presencia de varios catalizadores que comprenden generalmente óxidos de cromo y/o molibdeno junto con óxidos de hierro, cobalto y/o níquel sobre un soporte de óxido poroso, tal como alúmina o sílice-alúmina, describe un proceso de hidrodesnitrificación que utiliza un catalizador conteniendo grandes concentraciones de níquel y molibdeno sobre un soporte predominantemente de alúmina, para tratar corrientes de hidrocarburos que hierven a una temperatura de 82 a 566°C.

La Patente USA No. 2.843.552 describe que un catalizador que contiene cromia en una cantidad apreciable con alúmina proporciona un catalizador de muy buena resistencia a la atrición, que puede tener óxido de molibdeno impregnado sobre el mismo y que puede utilizarse en procesos de reformado, desulfu

ración e isomerización.

5 La Patente USA No. 2.577.823 describe que la hidrosulfuración de fracciones de hidrocarburos pesados conteniendo de 1 a 6,5 % de azufre en forma de compuestos orgánicos de azufre, tal como un crudo reducido, puede efectuarse sobre un catalizador de óxidos de cromo, molibdeno y aluminio, cuyo catalizador se prepara por precipitación simultánea de los óxidos de cromo y molibdeno sobre una lechada de alúmina preformada, al pH de 6-8.

10 La Patente USA No. 3.265.615 describe un método para la preparación de un catalizador soportado en el cual el soporte del vehículo de elevada área superficial, tal como alúmina, se impregna con molibdato amónico y se sumerge entonces en una solución acuosa de sulfato crómico y luego el soporte tratado  
15 se seca durante la noche y a continuación se reduce por tratamiento con hidrógeno a las siguientes temperaturas secuenciales: 288°C durante media hora; 399°C durante media hora; y 510°C durante media hora. El material reducido se sulfura y se utiliza para hidrorrefinar un gas-oil pesado que hierve entre 343 y 499°C.  
20

La Patente USA No. 3.956.105 describe un proceso para el hidrot ratamiento de fracciones de hidrocarburos de petróleo, tales como fuel-oils residuales, cuyo proceso utiliza un catalizador que comprende un metal del grupo VIB (cromo, molibdeno, tungsteno), un metal de Grupo VIII (níquel, cobalto), y  
25 un óxido inorgánico refractario, que puede ser alúmina, sílice, circonia, toria, boria, cromia, magnesia y combinaciones de los anteriores. El catalizador se prepara mezclando en seco un compuesto metálico del grupo VIB finamente dividido, un compuesto metálico del Grupo VIII y un óxido inorgánico refractario, tras  
30

lo cual se granula la mezcla y se forma una masa extruible, para proceder entonces a la extrusión y calcinación.

La Patente USA No. 3.640.817 describe un procedimiento de dos etapas para el tratamiento de hidrocarburos que contienen asfaltenos, Ambos catalizadores del proceso comprenden uno o más componentes metálicos seleccionados del grupo consistente en molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, cobalto, níquel y metales del grupo del platino sobre un material soporte poroso, tal como alúmina, sílice, circonia, magnesia, titania y mezclas de las anteriores, teniendo el primer catalizador más de 50 % de su volumen de macroporos caracterizados por poros que tienen un diámetro superior a  $1.000 \text{ \AA}$  (100 nm) aproximadamente y teniendo el segundo catalizador menos del 50 % de su volumen de macroporos caracterizado por poros con un diámetro superior a  $1.000 \text{ \AA}$  (100 nm) aproximadamente.

La Patente USA No. 3.957.622 describe un proceso de hidroconversión de dos etapas para el tratamiento de crudos conteniendo asfaltenos. La desulfuración se realiza en la primera etapa sobre un catalizador que tiene menos del 50 % de su volumen de macroporos caracterizado por poros que tienen un diámetro superior a  $1.000 \text{ \AA}$  (100 nm) aproximadamente. En la segunda etapa se realiza la conversión y desulfuración aceleradas de la porción asfáltica sobre un catalizador que tiene más del 50 % de su volumen de macroporos caracterizado por poros que tienen un diámetro de poros superior a  $1.000 \text{ \AA}$  (100 nm). Cada catalizador comprende uno o más componentes metálicos seleccionados del grupo consistente en molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, cobalto, níquel, metales del grupo del platino, y mezclas de los anteriores, sobre un material soporte de alúmina, sílice, circonia, magnesia, titania, boria, estroncia, haf-

nia, o mezclas de los anteriores.

5 La publicación de Patente Francesa No. 2.281.972 describe la preparación de un catalizador que comprende óxidos de cobalto, molibdeno y/o níquel sobre una base de óxido de aluminio y de 3 a 15 % en peso de óxido de cromo y su empleo para el refinado de fracciones hidrocarbonadas, preferiblemente para la hidrodeshulfuración de fuel-oil obtenidos por destilación en vacío o de aceites residuales obtenidos por destilación atmosférica. La fase puede prepararse por co-precipitación de compuestos de cromo y aluminio.

10 La Patente USA No. 3.162.596 describe que, en un proceso integrado, un aceite hidrocarbonado residual que contiene contaminantes metálicos (níquel y vanadio) se hidrogena primeramente bien con un diluyente donador de hidrógeno o bien sobre un catalizador que contiene uno o más metales promotores de la hidrogenación soportados sobre un soporte sólido del tipo de alúmina o sílice, destilando entonces en vacío para separar una fracción pesada de gas-oil que contiene cantidades reducidas de metales de un residuo sin destilar que hierve principalmente por encima de 593°C y que contiene material asfáltico. La fracción pesada de gas-oil se craquea catalíticamente a continuación.

25 La Patente USA No. 3.180.820 describe que un material de hidrocarburo pesado puede enriquecerse en un proceso de hidrodeshulfuración en dos zonas, en donde cada zona utiliza un catalizador sólido de hidrogenación que comprende uno o más metales de los grupos VB, VIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, pudiendo estar dicho catalizador soportado o sin soportar. Según una modalidad preferida, la primera zona contiene un catalizador soportado en lecho fijo, lechada o lecho flui

dificado. El soporte del catalizador soportado es un óxido inorgánico refractario poroso, incluyendo alúmina, sílice, circonia, magnesia, titania, toria, boria, estroncia, hafnia y complejos de dos o más óxidos, tales como sílice-alúmina, sílice-circonia, sílice-magnesia, alúmina-titania y sílice-magnesia-circonia, entre otros. Dicha Patente establece que el catalizador soportado que es adecuado para utilizarse en la invención puede tener un área superficial de 50 a 700 m<sup>2</sup>/gm, un diámetro de poros de 20 Å (2 nm) a 600 Å (60 nm) aproximadamente y un volumen de poros de 0,10 a 20 ml/gm, aproximadamente.

Las Patentes USA Nos. 3.977.961 y 3.985.684 describen procedimientos para la hidroconversión de crudos y residuos pesados, cuyos procesos emplean uno o dos catalizadores, cada uno de los cuales comprende un metal del grupo VIB y/o un metal del grupo VIII sobre un óxido inorgánico refractario, tal como alúmina, sílice, circonia, magnesia, boria, fosfato, titania, ceria y toria, pudiendo comprender un metal del grupo IVA, tal como germanio, teniendo un área superficial elevada y conteniendo un volumen de poros ultra-elevado. El primer catalizador tiene al menos el 20 % aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto del orden de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente, cuando el catalizador tiene un diámetro del tamaño de partícula del orden de hasta 0,051 cm, al menos el 15 % aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto del orden de 150 Å (15 nm) a 250 Å (25 nm) aproximadamente, cuando el catalizador tiene un diámetro de tamaño de partícula de 0,051 a 0,102 cm aproximadamente, al menos el 15 % aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto de 175 Å (17,5 nm) a 275 Å (27,5 nm) aproximadamente, cuando el catalizador tiene un diámetro

del tamaño de partícula media de 0,102 a 0,32 cm aproximadamente, un área superficial de 200 a 600 m<sup>2</sup>/gm aproximadamente y un volumen de poros de 0,8 a 3 ml/gm. El segundo catalizador tiene al menos el 55 % aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente, menos del 10 % de su volumen de poros con diámetros de 50 Å (5 nm), menos del 25 % aproximadamente de su volumen total de poros con diámetros de 300 Å + (30 nm+), aproximadamente, un área superficial de 200 a 600 m<sup>2</sup>/gm aproximadamente y un volumen de poros de 0,6 a 1,5 ml/gm aproximadamente. Estas Patentes describen también que el efluente de tales procesos puede enviarse a una unidad de cracking catalítico o a una unidad de hidrocracking.

La Patente USA No. 4.054.508 describe un procedimiento para la desmetalización y desulfuración de fracciones de crudos residuales, cuyo proceso utiliza dos catalizadores en tres zonas. El crudo se pone en contacto en una primera zona con una porción principal de un primer catalizador que comprende un metal del grupo VIB y un óxido metálico del grupo del hierro compuesto con un soporte de alúmina, teniendo el primer catalizador al menos el 60 % de su volumen de poros con poros de un diámetro de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente y al menos el 5 % aproximadamente de su volumen de poros con poros con un diámetro superior a 500 Å (50 nm), comprendiendo el segundo catalizador de la segunda zona un metal del grupo VIB y un óxido metálico del grupo del hierro compuesto con un soporte de alúmina, teniendo el segundo catalizador un área superficial de al menos 150 m<sup>2</sup>/gm y al menos el 50 % de su volumen de poros con poros de diámetro del orden de 30 Å (3 nm) a 100 Å (10 nm), y a continuación en una tercera zona en una por-

ción menor del primer catalizador.

Se ha encontrado ahora y desarrollado un proceso para el hidrot ratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, cuyo proceso utiliza un catalizador que tiene características físicas especiales y un componente de hidrogenación que contiene molibdeno y cromo y opcionalmente cobalto.

En términos generales, y según la presente invención, se proporciona un procedimiento para el hidrot ratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, cuyo proceso comprende poner en contacto dicha corriente, bajo condiciones adecuadas de hidrot ratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende un componente de hidrogenación a base de molibdeno y cromo, sus óxidos, sus sulfuros o mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa, de poros grandes. El molibdeno puede estar presente en una cantidad de 5 a 15 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{MoO}_3$  y basado en el peso total de catalizador. El cromo puede estar presente en una cantidad de 5 a 20 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y basado en el peso total de catalizador. El catalizador tiene un volumen de poros dentro de la gama de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 300  $\text{m}^2/\text{gm}$  aproximadamente y un diámetro medio de poro de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente.

El catalizador puede contener además cobalto y/o sus óxidos y/o sulfuros. Cuando el cobalto está presente, existe una cantidad de 0,1 a 5 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{CoO}$  y basado en el peso total de catalizador.

El catalizador que se utiliza en el proceso de esta invención se prepara calcinando primeramente la alúmina (pseudoboehmita) en aire a una temperatura de 427 a 760°C aproximadamente, durante un período de tiempo de media hora a 2 horas aproximadamente, para producir una gamma-alúmina. Esta gamma-alúmina se impregna ulteriormente con una o mas soluciones que contienen sales térmicamente descomponibles de molibdeno y cromo.

El catalizador que se utiliza en el proceso de esta invención, tiene de 0 a 10 % aproximadamente de su volumen de poros con poros de un diámetro inferior a 50 Å (5 nm), de 30 a 80 % aproximadamente de su volumen de poros con poros con un diámetro de 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm) aproximadamente, de 10 a 50 % aproximadamente de su volumen de poros con poros con diámetros de 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente y de 0 a 10 % aproximadamente de su volumen de poros con poros con un diámetro superior a 150 Å (15 nm)

El procedimiento de la invención se realiza a una presión parcial de hidrógeno de 6,9 a 20,7 MPa aproximadamente, una temperatura media del lecho catalítico de 371 a 438°C aproximadamente, una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) de 0,1 a 3 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 356 a 2.672 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

El dibujo adjunto es un diagrama de flujos simplificado de una modalidad preferida del proceso de esta invención.

La presente invención está relacionada con un nuevo procedimiento para el hidrotreamiento de alimentaciones de hidrocarburos pesados. Dichas alimentaciones contendrán asfaltenos, metales, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre.

Debe entenderse que las alimentaciones que han de ser tratadas por el proceso de esta invención contendrán desde una pequeña cantidad de níquel y vanadio, por ejemplo menos de 40 ppm, hasta más de 1.000 ppm de níquel y vanadio (una cantidad total combinada de níquel y vanadio) y hasta 25 % en peso aproximadamente de asfaltenos. Si la alimentación contiene una cantidad combinada de níquel y vanadio que es demasiado grande o una cantidad de asfaltenos que es excepcionalmente grande, la alimentación puede someterse a un tratamiento preliminar para reducir la cantidad excesiva del contaminante particular. Dicho tratamiento preliminar comprenderá un tratamiento de hidrogenación adecuado para la separación de metales de la alimentación y/o conversión de asfaltenos en la alimentación para reducir los contaminantes a niveles satisfactorios, empleando dicho tratamiento cualquier catalizador adecuado relativamente barato. Los contaminantes antes citados afectarán de forma perjudicial al ulterior procesado de dichas alimentaciones, en el caso de que no se disminuya su cantidad a niveles aceptables.

Las alimentaciones típicas que pueden ser tratadas satisfactoriamente por el proceso de esta invención, contendrán frecuentemente una cantidad sustancial de componentes que hierven apreciablemente por encima de 538°C. Ejemplos de alimentaciones típicas son crudos, crudos de destilación primaria, residuos de hidrocarburos de petróleo, residuos atmosféricos y de vacío, aceites obtenidos de arenas impregnadas de brea y residuos derivados de aceite de arena de alquitrán y corrientes hidrocarbonadas derivadas de carbón. Dichas corrientes hidrocarbonadas contienen contaminantes organometálicos que crean efectos perjudiciales en varios procesos de refinado que utilizan catalizadores en la conversión de la corriente hidrocarbo-

nada particular a tratar. Los contaminantes metálicos que han resultado estar presentes en dichas alimentaciones incluyen, pero no de forma limitativa, hierro, vanadio y níquel.

5 El níquel está presente en forma de compuestos organometálicos solubles en la mayoría de los crudos y fracciones residuales. La presencia de complejos de níquel-porfirina y otros complejos organometálicos de níquel causan serias dificultades en el refinado y utilización de las fracciones de hidrocarburos pesados, incluso si la concentración de tales complejos es relativamente pequeña. Es sabido que un catalizador de cracking se deteriora rápidamente y su selectividad cambia cuando está en presencia de una cantidad apreciable de los compuestos de níquel organometálicos. Una cantidad apreciable de tales compuestos de níquel organometálicos en las alimentaciones que han de ser hidrotratadas o hidrocraqueadas afecta de forma perjudicial a dichos procesos. El catalizador llega a desactivarse produciendo atascos o aumentando la caída de presión en el reactor de lecho fijo como resultado de la deposición de los compuestos de níquel en los intersticios entre las partículas catalíticas.

10

15

20

Los compuestos que contienen hierro y los compuestos que contienen vanadio están presentes en prácticamente todos los crudos asociados con la porción asfálticos y/o asfálténica de alto contenido en carbono Conradson del crudo. Desde luego, dichos metales están concentrados en las colas residuales, cuando un crudo se destila para separar aquellas fracciones que hierven por debajo de 232-316°C aproximadamente. Si dicho residuo se trata por procesos adicionales, la presencia de tales metales afecta de modo adverso al catalizador en dichos procesos. Deberá indicarse que los compuestos que contienen

25

30

níquel afectan perjudicialmente a los catalizadores de cracking en un mayor grado que a los compuestos que contienen hierro. Si se utiliza como combustible un aceite que contiene dichos metales, los metales causarán un pobre rendimiento de fuel-oil en los hornos industriales, puesto que producirán la corrosión de las superficies metálicas de los hornos.

Si bien los contaminantes metálicos, tales como vanadio, níquel e hierro, están presentes frecuentemente en diversas corrientes de hidrocarburos en cantidades bastante pequeñas, con frecuencia se encuentran en concentraciones superiores a 40-50 ppm en peso, frecuentemente en exceso a 1.000 ppm. Desde luego, en una corriente hidrocarbonada particular están presentes también otros metales. Dichos metales están presentes como óxidos o sulfuros del metal particular, o están presentes como una sal soluble del metal particular, o bien están presentes como compuestos organometálicos de alto peso molecular, incluyendo naftenatos metálicos y porfirinas metálicas y sus derivados. En cualquier caso, la corriente de alimentación puede tratarse para su desmetalización antes de usarse en el proceso de la invención, en el caso de que sea excesiva la cantidad total de níquel y vanadio.

En términos amplios, y según el proceso de esta invención, se proporciona un procedimiento para el hidrotratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, cuyo proceso comprende poner en contacto dicha corriente, bajo condiciones adecuadas de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende un componente de hidrogenación a base de los metales molibdeno y cromo, estando presentes dichos metales de hidrogenación en forma elemen

tal, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa, de grandes poros; para reducir el contenido en metales, faltenos, compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno de la corriente; estando presente el molibdeno en una cantidad de 5 a 15 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{MoO}_3$  y basado en el peso total de catalizador; estando presente el cromo en una cantidad de 5 a 20 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y basado en el peso total de catalizador; y teniendo dicho catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300  $\text{m}^2/\text{gramo}$  aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100  $\text{Å}$  (10 nm) a 200  $\text{Å}$  (20 nm) aproximadamente.

El proceso de esta invención puede caracterizarse además porque el componente de hidrogenación del catalizador contiene cobalto metálico, su óxido, su sulfuro o mezclas de éstos, estando presente el cobalto en una cantidad de 0,1 a 5% en peso aproximadamente, calculado como  $\text{CoO}$  y basado en el peso total de catalizador.

Debe entenderse que, tal y como aquí se utilizan, todos los valores indicados para el área superficial deberán ser aquellos obtenidos por el método de adsorción de nitrógeno BET; todos los valores indicados para el volumen de poros deberán ser aquellos obtenidos por adsorción de nitrógeno; y todos los valores indicados para el diámetro medio de poros deberán ser aquellos calculados por medio de la expresión:

$$\text{A.P.D.} = \frac{4 \times \text{P.V.} \times 10^4}{\text{S.A.}}$$

en donde A.P.D. = diámetro medio de poros en  $\text{Å}$ ,

P.V. = volumen de poros en cc/gm, y

S.A. = área superficial en  $m^2/gm.$

Adicionalmente, las distribuciones del tamaño de poros son las obtenidas mediante un instrumento Digisorb 2500 mediante el empleo de técnicas de desorción de nitrógeno.

5 En el proceso de esta invención, el catalizador proporciona una buena actividad desmetalizante, una moderada actividad desulfurante y posee una buena estabilidad a la desactivación, cuando se usa a temperatura elevada y/o presión moderada, tal como 8,37 MPa aproximadamente.

10 El componente de hidrogenación del catalizador que se usa en el proceso de esta invención es un componente particular que comprende molibdeno y cromo.

15 Según una modalidad del proceso de esta invención, el componente de hidrogenación del catalizador consiste esencialmente en molibdeno y cromo, sus óxidos, sus sulfuros o mezclas de los anteriores.

20 Consecuentemente con esta modalidad, se proporciona un proceso para el hidrotratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, para reducir dichos contenidos, cuyo proceso comprende poner en contacto dicha corriente, bajo condiciones adecuadas de hidrotratamiento, y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende un componente de hidrogenación a base esencialmente de los metales molibdeno y cromo, sus óxidos, sus sulfuros o mezclas de los anteriores, 25 dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa de grandes poros, estando presente el molibdeno en una cantidad de 5 a 15% en peso aproximadamente, calculado como  $MoO_3$  y basado en el peso total de catalizador; estando presente el cromo en una cantidad de 5 a 20 % en peso aproximadamente, calculado como  $Cr_2O_3$  y 30

basado en el peso total de catalizador; y teniendo el catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente.

Opcionalmente el componente de hidrogenación del catalizador usado en el proceso de la invención puede comprender además cobalto.

El molibdeno y el cromo y cobalto, cuando está presente, se encuentran en forma elemental, como óxidos de los metales, como sulfuros de los metales o como mezclas de los anteriores. El molibdeno está presente en una cantidad de 5 a 15% en peso aproximadamente, calculado como MoO<sub>3</sub> y basado en el peso total de catalizador. El cromo está presente en una cantidad de 5 a 20 % en peso aproximadamente, calculado como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y basado en el peso total de catalizador. El cobalto, cuando se usa, está presente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso aproximadamente, calculado como CoO y basado en el peso total de catalizador. Preferiblemente, el cobalto, en caso de que se utilice, está presente en una cantidad de 1 a 3 % en peso aproximadamente, calculado como CoO y basado en el peso total de catalizador; el molibdeno está presente en una cantidad de 7 a 13 % en peso aproximadamente, calculado como MoO<sub>3</sub> y basado en el peso total de catalizador y el cromo está presente en una cantidad de 6 a 15 % en peso aproximadamente, calculado Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y basado en el peso total de catalizador.

En dicho caso, se proporciona otra modalidad del proceso de esta invención, la cual comprende poner en contacto una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, bajo

condiciones adecuadas de hidrot ratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende un componente de hidrogenación a base de los metales molibdeno, cromo y cobalto, sus óxidos, sus sulfuros o mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa, de grandes poros, para reducir el contenido en metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre de dicha corriente, estando presente el molibdeno en una cantidad de 5 a 15 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{MoO}_3$  y basado en el peso total de catalizador, estando presente el cromo en una cantidad de 5 a 20 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y basado en el peso total de catalizador y estando presente el cobalto en una cantidad de 0 a 5 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{CoO}$  y basado en el peso total de catalizador y teniendo el catalizador un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300  $\text{m}^2$ /gramo, aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente.

Se utilizan alúminas adecuadas, catalíticamente activas, de grandes poros, en el catalizador que se emplea en el proceso de esta invención. Un ejemplo típico de dicha alúmina es alúmina Aero-100, fabricada por American Cyanamid Company. La alúmina deberá tener un volumen de poros superior a 0,4 cc/gramo, un área superficial superior a 150  $\text{m}^2$ /gramo y un diámetro medio de poros superior a 100 Å (10 nm).

Normalmente, la composición catalítica que se utiliza en el proceso de la invención puede prepararse impregnando diversos metales sobre la alúmina catalíticamente activa, de grandes poros, adecuada. Dicha impregnación puede efectuarse con una o más soluciones de compuestos térmicamente descomponi

bles de los metales adecuados. La impregnación puede ser una co-impregnación cuando se utiliza una sola solución de los metales. Alternativamente, la impregnación puede efectuarse por impregnación secuencial de los diversos metales a partir de dos o más soluciones de los compuestos térmicamente descomponibles de los metales adecuados. El soporte impregnado se seca a una temperatura de al menos 121°C durante un período de por lo menos 1 hora y se calcina en aire a una temperatura de al menos 538°C durante un período de tiempo de como mínimo 2 horas. Preferiblemente, el catalizador usado en el proceso de esta invención se prepara calcinando primeramente pseudo-boehmita en aire estático a una temperatura de unos 427 a 760°C, durante un período de tiempo de media hora a 2 horas aproximadamente, para producir una gamma-alúmina, la cual se impregna entonces con la solución o soluciones acuosas que contienen a las sales termo-descomponibles del cobalto, si está presente, y del molibdeno y del cromo.

El catalizador acabado que se emplea en el proceso de esta invención posee un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente. Preferiblemente, el catalizador posee un volumen de poros de 0,5 a 0,7 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 250 m<sup>2</sup>/gramo aproximadamente y un diámetro medio de poros de 110 Å (11 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente.

El catalizador usado en el proceso de esta invención deberá tener de 0 a 10 % aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros inferiores a 50 Å (5 nm), de 30 a 80 % aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros

de 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm), de 10 a 50 % aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros de 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente y de 0 a 10 % aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros superiores a 150 Å (15 nm).

El proceso de esta invención es particularmente útil para hidrotrotar corrientes de hidrocarburos pesados tales como residuos de petróleo, tanto residuos atmosféricos como residuos en vacío, aceites de arenas impregnadas con brea, residuos de arenas impregnadas con brea y líquidos obtenidos de carbón. Además, el proceso puede usarse para hidrotrotar satisfactoriamente destilados de hidrocarburos de petróleo, tales como gas-oils, stocks de ciclo y crudos de horno. Si la cantidad de níquel y vanadio es excesiva o si la concentración de asfaltenos es demasiado grande, se utiliza preferiblemente una modalidad del proceso de la invención que emplea un catalizador de desmetalización antes del catalizador del hidrotrotamiento. El catalizador de desmetalización reduce la cantidad o cantidades excesivas de los contaminantes a niveles más tolerables antes de que la alimentación se ponga en contacto con el catalizador de hidrotrotamiento en el proceso de la invención.

Las condiciones operativas para el hidrotrotamiento de corrientes de hidrocarburos pesados, tal como residuos de hidrocarburos de petróleo y similares, comprenden una presión parcial de hidrógeno de 6,9 a 20,7 MPa aproximadamente; una temperatura media del lecho catalítico de 371 a 438°C aproximadamente; una LHSV de 0,1 a 3 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador; y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 356 a 2.672 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> aproximadamente. Con preferencia, las condiciones operativas

comprenden una presión parcial de hidrógeno de 8,27 a 13,8 MPa aproximadamente; una temperatura media del lecho catalítico de 388 a 432°C aproximadamente; una LHSV de 0,4 a 1; y una velocidad de reciclo de hidrógeno o una velocidad de adición de hidrógeno de 890 a 1.780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> aproximadamente.

Si el proceso de esta invención ha de ser usado para tratar destilados de hidrocarburos, las condiciones operativas deberán comprender una presión parcial de hidrógeno de 1,4 a 20,7 MPa aproximadamente; una temperatura media del lecho catalítico de 316 a 427°C aproximadamente; una LHSV de 0,4 a 6 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador; y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 178 a 1.780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> aproximadamente. Las condiciones operativas preferidas para el hidrotratamiento de destilados de hidrocarburos, comprenden una presión parcial de hidrógeno de 1,4 a 8,27 MPa aproximadamente; una temperatura media del lecho catalítico de 316 a 399°C aproximadamente; una LHSV de 0,5 a 4 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador; y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 178 a 1.069 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> aproximadamente.

Una modalidad preferida del proceso de esta invención se ofrece en la figura adjunta, la cual es un diagrama de flujos simplificado que no muestra las diversas piezas del equipo auxiliar, tales como bombas, compresores, intercambiadores de calor y válvulas. Puesto que cualquier experto en esta materia establecería fácilmente la necesidad y situación de dicho equipo auxiliar, su omisión es adecuada y facilita la simplificación de la figura. Este esquema de proceso se presenta solamente con fines ilustrativos y no ha de ser conside-

rado como limitativo del alcance de la presente invención.

Con referencia a la figura, un residuo de vacío ligero de Arabia, conteniendo aproximadamente 4 % en peso de azufre, menos de 0,5 % en peso de nitrógeno y menos de 100 ppm de níquel y vanadio, se extrae de la fuente 10 a través de la línea 11 al interior de la bomba 12, bombeándose desde aquí a través de la línea 13. Una corriente de gas de reciclaje conteniendo hidrógeno, que más adelante se detalla, se pasa desde la línea 14 a la línea 13 para mezclarse con la corriente de alimentación de hidrocarburo para formar una corriente mixta de hidrógeno-hidrocarburo. Esta corriente mixta se pasa entonces desde la línea 13 al horno 15 en donde se calienta a una temperatura de 404 a 416°C aproximadamente. La corriente calentada se pasa entonces a través de la línea 16 a la zona de reacción 17.

La zona de reacción 17 comprende uno o más reactores, cada uno de los cuales contiene uno o más lechos fijos de catalizador. El catalizador comprende un componente de hidrogenación a base de 5 a 15 % en peso de molibdeno, calculado como  $\text{MoO}_3$  y basado en el peso total de catalizador, y 5 a 20 % en peso de cromo, calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y basado en el peso total de catalizador, sobre una alúmina catalíticamente activa de grandes poros. El molibdeno y el cromo están presentes en forma elemental o bien como óxidos de los metales o como sulfuros de los metales, o bien como mezclas de los anteriores. El catalizador tiene un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300  $\text{m}^2/\text{gramo}$  aproximadamente, un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente y una distribución del tamaño de poros en donde de 0 a 10 % aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poros inferiores a 50 Å (5 nm), de 30 a 80 % apro-

aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poro de 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm) aproximadamente, de 10 a 50 % aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poro de 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente y de 0 a 10 % aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poros superiores a 150 Å (15 nm).

Las condiciones operativas empleadas en este esquema comprenden una presión parcial de hidrógeno de 8,27 a 11 MPa aproximadamente, una temperatura media del lecho catalítico de 404 a 416°C aproximadamente, una LHSV de 0,4 a 0,8 volúmenes de hidrógeno por hora por volumen de catalizador aproximadamente y una velocidad de reciclo de hidrógeno de 890 a 1.425 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> aproximadamente.

El efluente de la zona de reacción 17 se pasa a través de la línea 18 al separador gas-líquido 19, de alta presión y alta temperatura, que funciona a una presión de reactor y a una temperatura de 404 a 416°C aproximadamente. En el separador 19, el gas que contiene hidrógeno se separa del efluente líquido. El gas que contiene hidrógeno se pasa desde el separador 19 a través de la línea 20. Se enfría y se pasa al separador de hidrocarburo ligero 21, en donde los hidrocarburos ligeros se separan del gas que contiene hidrógeno y se extrae a través de la línea 22. El gas que contiene hidrógeno se pasa al lavador 24 en donde se separa el sulfuro de hidrógeno del gas. El sulfuro de hidrógeno se separa del sistema por la línea 25. El gas conteniendo hidrógeno lavado se pasa entonces a través de la línea 14, en donde se puede unir para preparar hidrógeno de reposición, si es necesario, por la línea 26. La corriente gaseosa conteniendo hidrógeno se añade entonces a la corriente de alimentación de hidrocarburo en la línea 13

como anteriormente se ha descrito.

La porción líquida del efluente se pasa desde el separador gas-líquido 19, de alta presión y alta temperatura, por la línea 27, al tambor de vaporización a alta temperatura 28.

5 En el tambor de vaporización 28, la presión se reduce a la presión atmosférica y la temperatura del material es de 371 a 427 °C aproximadamente. En el tambor de vaporización 28, los hidrocarburos ligeros que no solo contienen nafta sino también destilados que hierven a una temperatura de 288 a 316°C, tales como fuel-oils, se vaporizan del resto del producto y se separan del sistema por la línea 19. Dichos hidrocarburos ligeros, que comprenden aproximadamente 1 a 4 % en peso de material C<sub>4</sub>, 2 a 5 % en peso de nafta (material C<sub>5</sub>-a-182°C), y 10 a 15 % en peso aproximadamente de material (182°C - 343°C), basado en la alimentación de hidrocarburo, pueden separarse en sus diversos componentes y enviarse a su almacenamiento o a otras unidades de procesado.

20 El material pesado que se ha separado de los hidrocarburos ligeros, es decir, material que hierve a una temperatura por encima de 316°C aproximadamente, presente en una cantidad de 60 a 90 % en peso aproximadamente basado en la alimentación de hidrocarburo, se separa del tambor de vaporización 28, por la línea 30, para usarse como alimentación a otro proceso o como un combustible pesado industrial de bajo contenido en azufre.

25 Dicho material líquido contiene aproximadamente de 0,6 a 1,2 % en peso de azufre, de 1 a 3 % en peso de asfaltenos y de 5 a 15 ppm aproximadamente de níquel y vanadio. Por otra parte, se convierte más del 50 % del material (538°C +) a material (538°C -).

30 Este efluente líquido se pasa por la línea 31 al horno

32 u otro medio de calentamiento adecuado. Para calentarse a una temperatura tan elevada como de 427°C.

5 La corriente caliente del horno 32 se pasa por la línea 33 a la torre de vacío 34, en donde se separa gas-oil de vacío (VGO) de un combustible residual de bajo contenido en azufre. El VGO se pasa desde la torre de vacío 34 por la línea 35 a su almacenamiento o a una unidad de cracking catalítico convencional (no mostrada). El combustible residual de bajo contenido en azufre se pasa desde la torre de vacío 34 por la línea 36 a su almacenamiento o a otras unidades de procesado en donde puede utilizarse como fuente de energía.

15 Alternativamente, el material que hierve por encima de 316°C, que se separa del tambor de vaporización 28 a través de la línea 30, puede enviarse por la línea 37 a una unidad de cracking catalítico de residuos (no mostrada).

20 Los siguientes ejemplos se ofrecen para facilitar el entendimiento de la presente invención, debiéndose indicar que dichos ejemplos se ofrecen solamente con fines ilustrativos y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la invención.

#### EJEMPLO 1

25 Se prepara un catalizador, identificado a continuación como catalizador A, que contiene 8,3 % en peso de  $\text{MoO}_3$  y 8,3 % en peso del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , basado en el peso total de catalizador, sobre una alúmina catalíticamente activa, de grandes poros. Una muestra de 40,8 gramos de alúmina Aero-100, suministrada por American Cyanamid Company, se impregna con una solución que contiene dicromato de amonio y molibdato de amonio. La alúmina Aero-100 se encuentra en forma de un material de 1,17 a 0,83 mm y previamente se había calcinado a una temperatura de 649°C

30

en aire durante un período de 2 horas.

La solución que se utiliza para la impregnación se prepara disolviendo 6,8 gramos del dicromato de amonio y 5,3 gramos del molibdato de amonio en 40 ml de agua destilada.

5 La alúmina impregnada se seca bajo una lámpara de calor en aire estático, durante la noche, para separar el exceso de agua. El material seco se calcina entonces en aire estático a una temperatura de 538°C, durante un período de 2 horas. Este catalizador acabado, catalizador A, es una modalidad del catalizador que se utiliza en el proceso de esta invención.

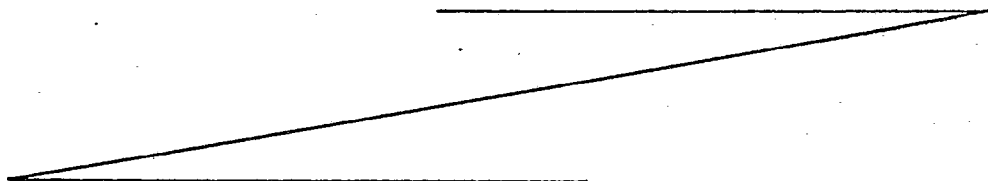
EJEMPLO 2

10 Con fines comparativos, se obtiene un catalizador disponible en el comercio, suministrado por American Cyanamid Company. Este catalizador comercial se identifica como HDS-2A y según las normas de American Cyanamid Company contiene 3 % en peso de CoO y 13 % en peso de MoO<sub>3</sub> sobre un soporte de alúmina. Este catalizador se identifica a continuación como catalizador B.

EJEMPLO 3

20 Con fines comparativos se utiliza un segundo catalizador de hidrotratamiento. Este catalizador es suministrado por Nalco Chemical Company. El catalizador, identificado a continuación como catalizador C, contiene 3 % en peso de CoO y 13 % en peso de MoO<sub>3</sub> sobre un soporte de alúmina. Las propiedades de los catalizadores A, B y C se ofrecen a continuación en la Tabla I.

25



T A B L A I

PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

CATALIZADOR	A	B	C	D	E	F	G
COMPONENTE HIDROGÉ NACION, % EN PESO							
CoO	---	3	3	---	---	---	---
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	---	---	---	---	5,2	15,4
MoO <sub>3</sub>	8,3	13	13	---	9	8,6	7,7
PROPIEDADES FISICAS							
AREA SUPERFICIAL, m <sup>2</sup> /gm	208	330	284	222	201	197	198
VOLUMEN DE POROS, cc/gm	0,60	0,61	0,61	0,73	0,66	0,60	0,59
DIAMETRO MEDIO PARTICU- LAS,							
Å	116	73	86	131	130	122	119
mm	11,6	7,3	8,6	13,1	13,0	12,2	11,9
% DE VOLUMEN DE PO- ROS EN:							
POROS 0-50 Å (0-5 mm)	6,3	26,7	14,2	1,4	3,1	2,2	2,7
POROS 50-100 Å (5-10 mm)	69,5	58,8	76,3	56,7	68,0	64,8	65,8
POROS 100-150 Å (10-15mm)	23,1	4,3	2,1	36,6	27,8	30,6	30,2
POROS 150-200 Å (15-20mm)	0,4	1,6	0,7	1,6	0,2	0,8	0,2
POROS 200-300 Å (20-30mm)	0,3	2,1	1,1	1,4	0,3	0,7	0,3
POROS 300-400 Å (30-40mm)	0,1	0,8	0,8	0,4	0,1	0,2	0,1
POROS 400 Å+ (40 mm+)	0,3	5,7	4,8	1,9	0,5	0,6	0,5

T A B L A I

PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

<u>CATALIZADOR</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
<b>COMPONENTE HIDROGENACION, % EN PESO</b>					
CoO	---	3	3	---	---
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	---	---	---	---
MoO <sub>3</sub>	8,3	13	13	---	9
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>					
AREA SUPERFICIAL, m <sup>2</sup> /gm	208	330	284	222	201
VOLUMEN DE POROS, cc/gm	0,60	0,61	0,61	0,73	0,
DIAMETRO MEDIO PARTICULAS,					
Å	116	73	86	131	130
nm	11,6	7,3	8,6	13,1	13,
<b>% DE VOLUMEN DE POROS EN:</b>					
POROS 0-50 Å (0-5 nm)	6,3	26,7	14,2	1,4	3,
POROS 50-100 Å (5-10 nm)	69,5	58,8	76,3	56,7	68,
POROS 100-150 Å (10-15nm)	23,1	4,3	2,1	36,6	27,
POROS 150-200 Å (15-20nm)	0,4	1,6	0,7	1,6	0,
POROS 200-300 Å (20-30nm)	0,3	2,1	1,1	1,4	0,
POROS 300-400 Å (30-40nm)	0,1	0,8	0,8	0,4	0,
POROS 400 Å+ (40 nm+)	0,3	5,7	4,8	1,9	0,

I

CAT#IZADORES

	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
	—	—	—
	—	5,2	15,4
	9	8,6	7,7
2	201	197	198
0,73	0,66	0,60	0,59
1	130	122	119
3,1	13,0	12,2	11,9
1,4	3,1	2,2	2,7
6,7	68,0	64,8	65,8
6,6	27,8	30,6	30,2
1,6	0,2	0,8	0,2
1,4	0,3	0,7	0,3
0,4	0,1	0,2	0,1
1,9	0,5	0,6	0,5

Adicionalmente, en la Tabla I se ofrecen las propiedades físicas de la alúmina que se utiliza como material soporte para el catalizador A. Este material soporte es identificado como catalizador D. La introducción de los metales en la alúmina no afecta de modo apreciable a la distribución del tamaño de poros, volumen de poros, área superficial o diámetro medio de los poros de la alúmina.

EJEMPLO 4

Se preparan tres catalizadores para demostrar el efecto de las diferentes concentraciones de cromia sobre el catalizador que comprende aproximadamente 9 % en peso de molibdeno y un soporte de alúmina Aero-100. Estos catalizadores se preparan de acuerdo con el método de obtención indicado en el Ejemplo 1 anteriormente. Sin embargo, solamente se utilizan las cantidades adecuadas de los metales para proporcionar las composiciones deseadas de los catalizadores acabados. Estos tres catalizadores se identifican a continuación como catalizadores E, F y G y se preparan con el mismo tipo de alúmina Aero-100 que la utilizada en la preparación del catalizador A. Sus composiciones químicas y propiedades físicas se ofrecen también en la Tabla I anterior. De nuevo, puede observarse que la introducción de los metales sobre y dentro de la alúmina no afecta grandemente a las propiedades físicas de la alúmina.

EJEMPLO 5

Cada uno de los catalizadores anteriormente descritos se ensaya con respecto a su capacidad para convertir un residuo ligero de vacío de Arabia. Las propiedades adecuadas de esta alimentación se ofrecen a continuación en la Tabla II.

T A B L A II  
PROPIEDADES ALIMENTACION

	Carbón, % en peso	84,91
	Hidrógeno, % en peso	10,61
5	relación H/C (atómica)	1,499
	Nitrógeno, % en peso	0,34
	Azufre, % en peso	4,07
	Niquel, ppm	17,5
	Vanadio	51,1
10	fracción (538°C -)	13,6
	Carbono Ramsbottom, % en peso	15,2
	Densidad, °API	8,8
	Densidad, a 15°C, gm/cc	1,0080
	Asfaltenos, % en peso	8,0
15	Aceites, % en peso	39,2
	Resinas, % en peso	52,8
	Resinas/asfaltenos	6,6

20 Cada ensayo se realiza en una unidad de ensayo de escala bancada que tiene controles automáticos para la presión, flujo de reactantes y temperatura. El reactor está construido de un tubo de paredes fuertes, de acero inoxidable, con un diámetro interior de 0,95 cm. A través del centro del reactor se extiende un termopozo con un diámetro exterior de 0,32 cm. El

25 reactor se calienta mediante un bloque de acero eléctricamente calentado. La alimentación de hidrocarburo se alimenta a la unidad por medio de una bomba Ruska, que consiste en una bomba de desplazamiento positivo. El material catalítico de 1,17 a 0,83 mm se soporta sobre partículas de alundum de 2,38 a 2 mm.

30 Como lecho catalítico se utiliza, en cada ensayo, aproximada-

mente 20 cc de catalizador. Esta cantidad de catalizador proporciona una longitud de lecho catalítico de aproximadamente 25,4 cm a 30,5 cm. Por encima del lecho catalítico del reactor, y para cada ensayo, se coloca una capa de 25,4 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm. El catalizador que se utiliza está situado en el espacio anular entre el termopozo y la pared interna del reactor de 0,95 cm de diámetro interior.

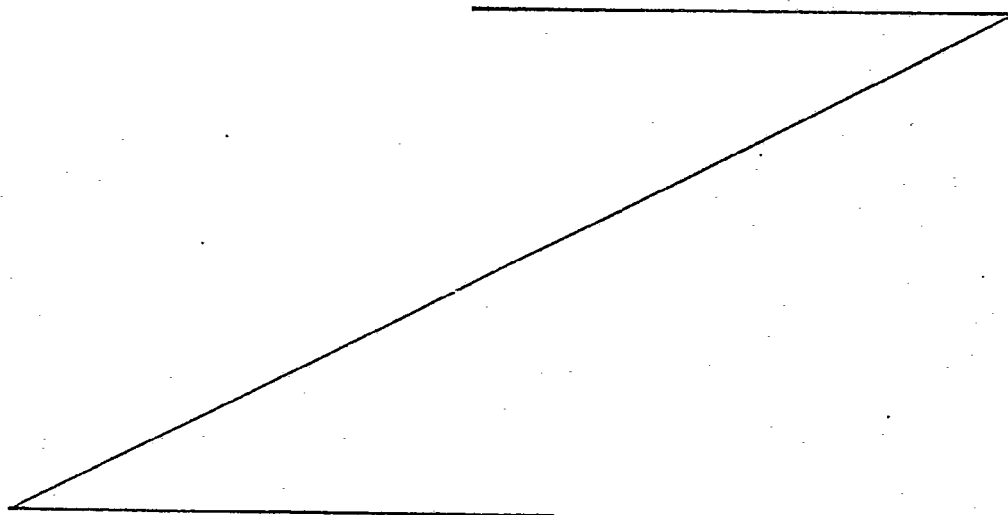
Antes de su empleo, cada catalizador se calcina en aire estático a una temperatura de 538°C aproximadamente durante una hora. A continuación se enfría en un desecador y se carga en el reactor adecuado.

El catalizador se somete entonces al siguiente pretratamiento. El reactor se coloca en el bloque reactor a una temperatura de 149°C. Se pasa una mezcla gaseosa que contiene 8 moles por ciento de sulfuro de hidrógeno en hidrógeno sobre el catalizador, a una velocidad de 28,3 litros/hora aproximadamente, a una presión de 3,5 MPa y a una temperatura de 149°C aproximadamente. Transcurridos 10-15 minutos desde dicho tratamiento, la temperatura del bloque se eleva a 204°C. Después de por lo menos una hora más de tiempo, y una vez que se ha pasado por lo menos 28,3 litros de mezcla gaseosa a través del sistema, la temperatura del bloque se eleva a 371°C. A continuación, la mezcla gaseosa se pasa a través del lecho catalítico durante al menos una hora más y en una cantidad de por lo menos 28,3 litros. En este momento, se interrumpe la mezcla gaseosa, se introduce hidrógeno en la unidad a una presión de 8,37 MPa, se establece el flujo de hidrógeno a una velocidad de 17 litros/hora aproximadamente y la temperatura se aumenta para proporcionar una temperatura media del lecho catalítico de 404°C. A continuación, se establece el flujo de hidrocarburo a una velocidad

que proporcione una LHSV de 0,59 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador. El efluente de la zona de reacción se recoge en un depósito de producto líquido, mientras que el gas que se forma se pasa a través del depósito de producto a una válvula de control de presión y a continuación a través de un aparato medidor de la humedad hasta la ventilación adecuada.

Después de un período de 1 a 3 días, la temperatura media del lecho catalítico se aumenta a  $416^{\circ}\text{C}$ . Transcurrido otro período de tiempo, por ejemplo 3 a 5 días aproximadamente, se aumenta la temperatura media del lecho catalítico a unos  $427^{\circ}\text{C}$ .

Se obtienen muestras seleccionadas del depósito de producto y se analiza para lograr la información pertinente. Los resultados de los ensayos se ofrecen en la siguiente Tabla III. Estos datos fueron obtenidos a partir de muestras tomadas durante el período comprendido entre el quinto y noveno día de operación, realizada a una LHSV de 0,59 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador, a una temperatura de  $427^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 8,37 MPa aproximadamente, salvo que se diga lo contrario.



T A B L A III

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

Experimento No.	1	2	3	4	5	6	7
Catalizador	A	B	C	D	E	F	G
Temperatura, °C	427	427	416	416	427	427	427
Presión, MPa	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37
IHSV	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
% separación azufre	65,4	77,4	85	59	60,5	60	69,6
% separación níquel	85	43	48	40	64	64	78
% separación vanadio	92,5	94,9	57	79	81	87	90,6
% conversión asfaltenos	70	68,8	54	67,5	66	70	71
Densidad Líquido/OAPI	20,1	19,9	20,4	17,5	19,3	17,6	21,1
Densidad, a 15°C, gm/cc	0,9328	0,9341	0,9310	0,941	0,9378	0,9485	0,9267
% Conversión de material (5380G-t)	59,1	47,3	40	—	53	60,6	58,6
Días en la corriente	6	7	7-18(1)	5	9	10	7

(1) Muestra compuesta de material obtenido desde el día 7 al día 18.

T A B L A III

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

Experimento No.	1	2	3	4	5
Catalizador	A	B	C	D	E
Temperatura, °C	427	427	416	416	427
Presión, MPa	8,37	8,37	8,37	8,37	
LHSV	0,59	0,59	0,59	0,59	
% separación azufre	65,4	77,4	85	59	6
% separación níquel	85	43	48	40	6
% separación vanadio	92,5	94,9	57	79	8
% conversión asfaltenos	70	68,8	54	67,5	6
Densidad líquido/°API	20,1	19,9	20,4	17,5	1
Densidad, a 15°C, gm/cc	0,9328	0,9341	0,9310	0,941	
% Conversión de material (538°C.+)	59,1	47,3	40	—	5
Días en la corriente	6	7	7-18 <sup>(1)</sup>	5	

(1) Muestra compuesta de material obtenido desde el día 7 al día 18.

5	6	7
E	F	G
427	427	427
8,37	8,37	8,37
0,59	0,59	0,59
60,5	60	69,6
64	64	78
81	87	90,6
66	70	71
19,3	17,6	21,1
0,9378	0,9485	0,9267
53	60,6	58,6
9	10	7

a 18.



Los resultados ofrecidos en la Tabla III demuestran que el experimento que utiliza el catalizador A, es decir, una modalidad del proceso de esta invención, es superior a los dos ensayos que utilizan otros catalizadores. Los datos demuestran que el proceso de la presente invención proporciona una mejor separación de níquel, una separación de vanadio aproximadamente igual de buena, una mejor conversión de asfaltenos, una mejor conversión del material (538°C +), pero una menor separación de azufre que los procesos que utilizan los otros catalizadores. Por consiguiente, el proceso de esta invención es un procedimiento adecuado para la desmetalización, desulfuración, conversión de asfaltenos y conversión de material (538°C +), cuando se trata una corriente de hidrocarburo pesado. Por otra parte, los datos de los experimentos 1, 4, 5 y 6 demuestran que la presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador promueve mejores resultados de separación de metales, separación de azufre, conversión de asfaltenos y conversión de material (538°C +) a material (538°C -).

#### EJEMPLO 6

Se prepara un catalizador, identificado a continuación como catalizador H, conteniendo 1,1 % en peso de CoO, 8,2 % en peso de MoO<sub>3</sub> y 8,2 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basado en el peso total de catalizador, sobre una alúmina catalíticamente activa de grandes poros. Una muestra de 63,8 gramos de alúmina Aero-100, suministrada por American Cyanamid Company, se impregna con una solución que contiene dicromato de amonio y molibdato de amonio. La alúmina Aero-100 se encuentra en forma de un material de 1,17 a 0,83 mm y previamente había sido calcinada a una temperatura de 649°C aproximadamente, en aire, durante un período de 2 horas.

La solución utilizada para la impregnación se prepara disolviendo 10,6 gramos de dicromato de amonio y 8,3 gramos de molibdato de amonio en 80 ml de agua destilada. La alúmina impregnada se añade a la solución y la mezcla resultante se deja reposar durante la noche.

La alúmina impregnada se seca a continuación bajo una lámpara caliente en aire estático durante un período de aproximadamente 2 horas para separar el agua en exceso. El material seco se calcina a continuación en aire estático a una temperatura de 538°C durante un período de 2 horas.

Una mitad del material calcinado se impregna con una solución de nitrato de cobalto. Esta solución se prepara disolviendo 1,2 gramos de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 40 ml de agua destilada. La mezcla de material calcinado y la solución se deja reposar durante la noche.

A continuación se seca el material bajo una lámpara caliente en aire estático durante un período de 2 horas. El material seco se calcina en aire estático a una temperatura de 538°C durante un período de 2 horas. El catalizador acabado, catalizador H es una modalidad preferida del catalizador que se emplea en el procedimiento de la presente invención. Sus propiedades son mencionadas a continuación en la Tabla I.

#### EJEMPLO 7

Se prepara un segundo catalizador, identificado a continuación como catalizador I, conteniendo 3,1 % en peso de  $\text{CoO}$ , 8,1 % en peso de  $\text{MoO}_3$  y 8,1 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; basado en el peso total del catalizador, sobre un soporte de alúmina Aero-100. Este catalizador se prepara de acuerdo con el método de preparación descrito anteriormente en el Ejemplo 6; sin embargo, se utilizan las cantidades adecuadas de metales para suministrar

la composición deseada. Este catalizador, catalizador I, es otra modalidad del catalizador que se emplea en el proceso de esta invención. Sus propiedades se ofrecen a continuación en la Tabla IV.

5

T A B L A I V  
PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

CATALIZADOR	H	I
COMPONENTE HIDROGENACION, % EN PESO		
CoO	1,1	3,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	8,1
MoO <sub>3</sub>	8,2	8,1
PROPIEDADES FISICAS		
AREA SUPERFICIAL, m <sup>2</sup> /gm	176	186
VOLUMEN DE POROS, cc/gm	0,55	0,56
DIAMETRO MEDIO PARTICULAS, Å	125	120
nm	12,5	12,0
% DE VOLUMEN DE POROS EN:		
POROS 0-50 Å (0-5 nm)	3,9	4,7
POROS 50-100 Å (5-10 nm)	66,3	65,4
POROS 100-150 Å (10-15 nm)	28,9	29,1
POROS 150-200 Å (15-20 nm)	0,3	0,3
POROS 200-300 Å (20-30 nm)	0,3	0,3
POROS 300-400 Å (30-40 nm)	0,1	0,1
POROS 400-600 Å (40-60 nm)	0,2	0,1

25

EJEMPLO 6

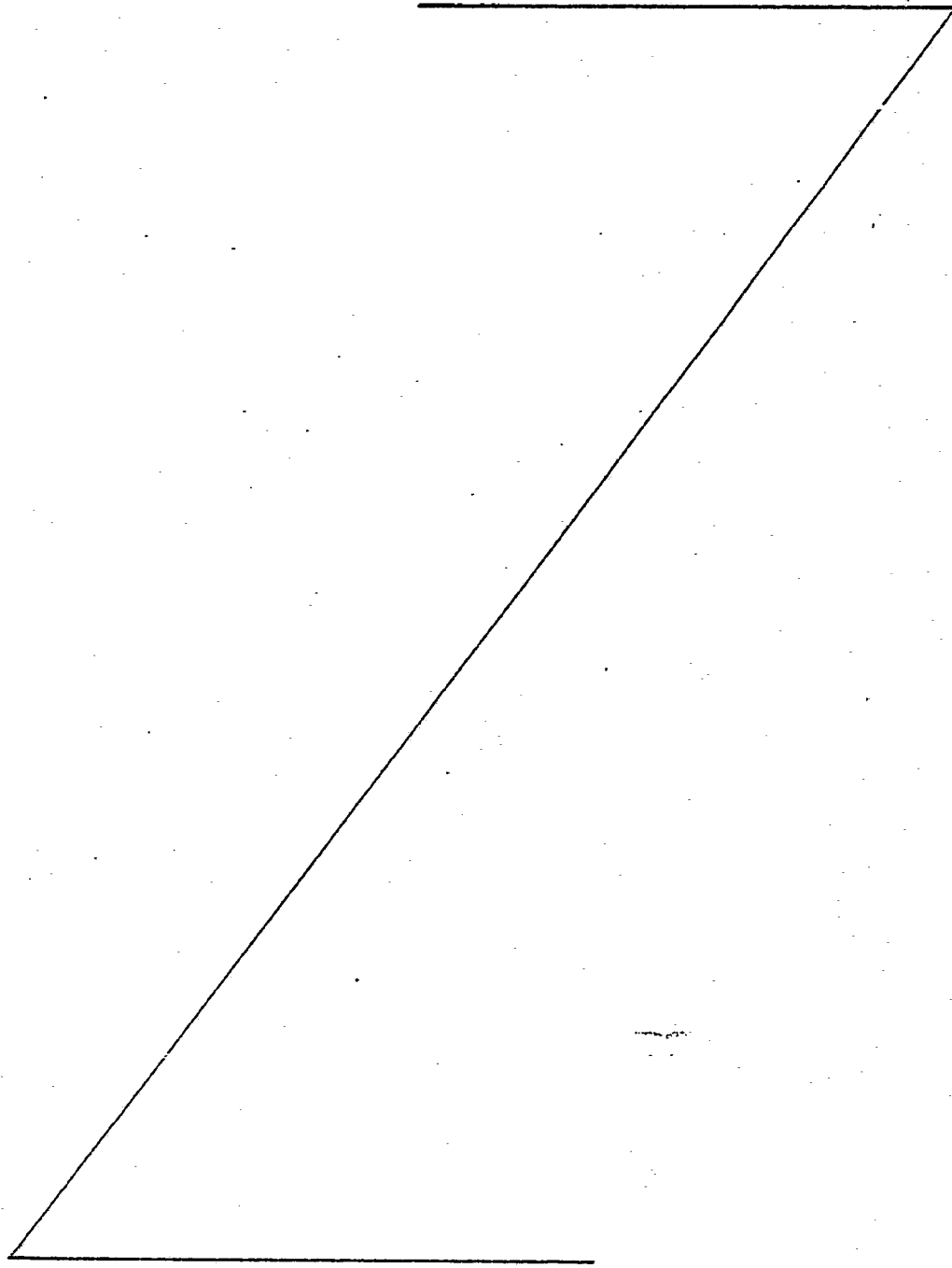
Los catalizadores H e I se ensayan, cada uno con respecto a su respectiva capacidad para convertir el residuo de vacío ligero de Arabia descrito anteriormente en la Tabla II. Cada ensayo se efectúa en la forma anteriormente descrita en el

30

Ejemplo 5.

Los resultados de estos ensayos se ofrecen a continuación en la Tabla V, junto con los resultados de ensayo de los experimentos números 1, 2 y 3, mostrados anteriormente en la Tabla VI.

5



T A B L A V

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS:

EXPERIMENTO No.	7 E	8 I	1 A	2 B	3 C
CATALIZADOR	427	427	427	427	416
CONDICIONES OPERATIVAS					
TEMPERATURA, °C	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37
PRESION, MPa	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
IHSV	9	9	6	7	7-18(1)
MUESTRA DEL DIA	75	83	65	77	85
% SEPARACION AZUFRE	79	73	85	43	48
% SEPARACION NIQUEL	93	86	93	95	57
% SEPARACION VANADIO	79	75	70	69	54
% CONVERSION ASFALTENOS	66	50	59	47	40
% CONVERSION DE MATERIAL (538°C +)	20,9	20,7	20,1	19,9	20,4
DENSIDAD LIQUIDO, °API	0,9280	0,9292	0,9328	0,9341	0,9310
DENSIDAD, a 15°C, g/cm <sup>3</sup>					

(1) Muestra compuesta de material obtenido del día 7 al día 1

T A B L A V

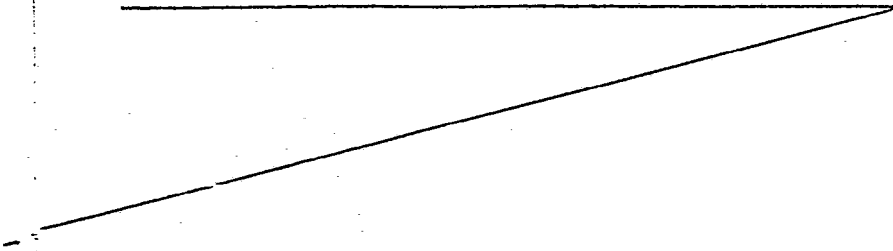
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

EXPERIMENTO No.	7	8	
CATALIZADOR	H	I	
CONDICIONES OPERATIVAS			
TEMPERATURA, °C	427	427	42
PRESION, MPa	8,37	8,37	
IHSV	0,59	0,59	
MUESTRA DEL DIA	9	9	
% SEPARACION AZUFRE	75	83	6
% SEPARACION NIQUEL	79	73	6
% SEPARACION VANADIO	93	86	5
% CONVERSION ASFALTENOS	79	75	7
% CONVERSION DE MATERIAL (538°C +)	66	50	5
DENSIDAD LIQUIDO, °API	20,9	20,7	2
DENSIDAD, a 15°C, gm/cc	0,9280	0,9292	

(1) Muestra compuesta de material obtenido del día 7 al día 1

1	2	3
A	B	C
427	427	416
8,37	8,37	8,37
0,59	0,59	0,59
6	7	7-18(1)
65	77	85
85	43	48
93	95	57
70	69	54
59	47	40
20,1	19,9	20,4
0,9328	0,9341	0,9310

1



Estos resultados demuestran que el experimento número 7, que constituye una modalidad preferida del proceso de esta invención y que utiliza una modalidad preferida del catalizador que se emplea en el proceso de la presente invención, proporciona un rendimiento total superior en comparación con los otros experimentos de ensayo. Suministra una buena desulfuración, una buena separación de níquel, una superior separación de vanadio, una superior conversión de asfaltenos y una superior conversión de material (538°C +) a material (538°C -).

El experimento nº 8, que es otra modalidad del proceso de esta invención, utiliza un catalizador que contiene más cobalto (3,1 % en peso de CoO) que el catalizador A (1,1% en peso de CoO), pero esta mayor cantidad cae todavía dentro de la amplia gama de 0,1 a 5 % en peso de CoO, es decir la especificada anteriormente para un catalizador que puede ser utilizado en el proceso de esta invención. La cantidad aumentada de cobalto mejora la actividad de desulfuración, disminuye algo la separación de metales, conversión de asfaltenos y conversión del material (538°C +) a material (538°C -) del catalizador.

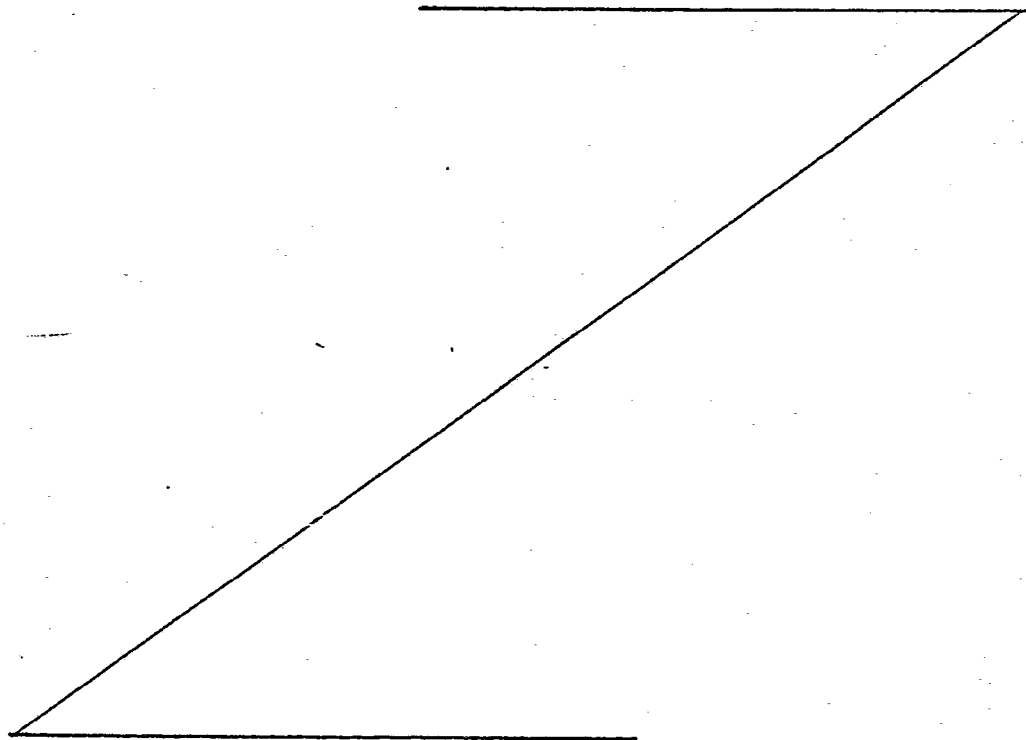
El experimento nº 1, utiliza un catalizador que contiene cromo y molibdeno, pero sin cobalto, en su componente de hidrogenación. La ausencia de cobalto se traduce en una menor separación de azufre, en una separación de metales ligeramente mejorada, en una menor conversión de asfaltenos y en una menor conversión del material (538°C +).

Los experimentos nos. 2 y 3 representan ensayos comparativos que utilizan catalizadores de la técnica anterior. Estos dos experimentos proporcionan esencialmente la misma cantidad de desulfuración que la suministrada por el proceso de es-

ta invención. Sin embargo, proporcionan unos resultados más pobres en la separación de metales, conversión de asfaltenos y conversión de material (538°C +) a material (538°C -).

5 A la vista de lo anterior, el proceso de la presente invención representa un nuevo procedimiento para el hidrotratamiento de corrientes de hidrocarburos pesados. El empleo de una pequeña cantidad de cobalto en el catalizador, en combinación con dos metales del grupo VIB de la Tabla Periódica de elementos, especialmente, cromo y molibdeno, hace sorprendentemente, que el proceso que utiliza dicho catalizador sea una vía muy eficaz para tratar dichos hidrocarburos pesados.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para el hidrotratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado, para reducir el contenido en metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre de dicha corriente, caracterizado porque comprende poner en contacto dicha corriente, en una zona de hidrotratamiento, bajo condiciones de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de hidrotratamiento que comprende molibdeno y cromo, estando presentes estos últimos en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa de gran tamaño de poros, estando presente el molibdeno en una cantidad de 5 a 15 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{MoO}_3$  y basado en el peso total de catalizador de hidrotratamiento, 10 y estando presente el cromo en una cantidad de 5 a 20 % en peso aproximadamente, calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y basado en el peso total de catalizador de hidrotratamiento, y teniendo el catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300  $\text{m}^2/\text{gramo}$  aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm).

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara por calcinación de una pseudo-boehmita en aire estático, a una temperatura de 427 a 760°C aproximadamente, durante un período de tiempo de 30 minutos a 2 horas aproximadamente, para producir una gamma-alúmina; y ulterior impregnación de dicha gamma-alúmina con una o más soluciones acuosas de compuestos termo-descomponibles de dichos metales.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

5 terizado porque el catalizador de hidrotratamiento tiene de 0 a 10 % aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen un diámetro inferior a 50 Å (5 nm), de 30 a 80 % aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen diámetros de aproximadamente 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm), de 10 a 50 % aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen un diámetro de aproximadamente 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm), y de 0 a 10 % aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen un diámetro superior a 150 Å (15 nm).

10 4.-Procedimiento según las reivindicaciones 1,2 y 3, caracterizado porque el catalizador de hidrotratamiento incluye además cobalto, en forma metálica ó como su óxido, sulfuro o mezclas de los anteriores, estando el cobalto presente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso aproximadamente, calculado como CoO y basado en el peso total de catalizador de hidrotratamiento.

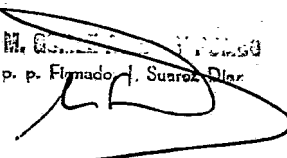
15 5ª.- Procedimiento para el hidrotratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

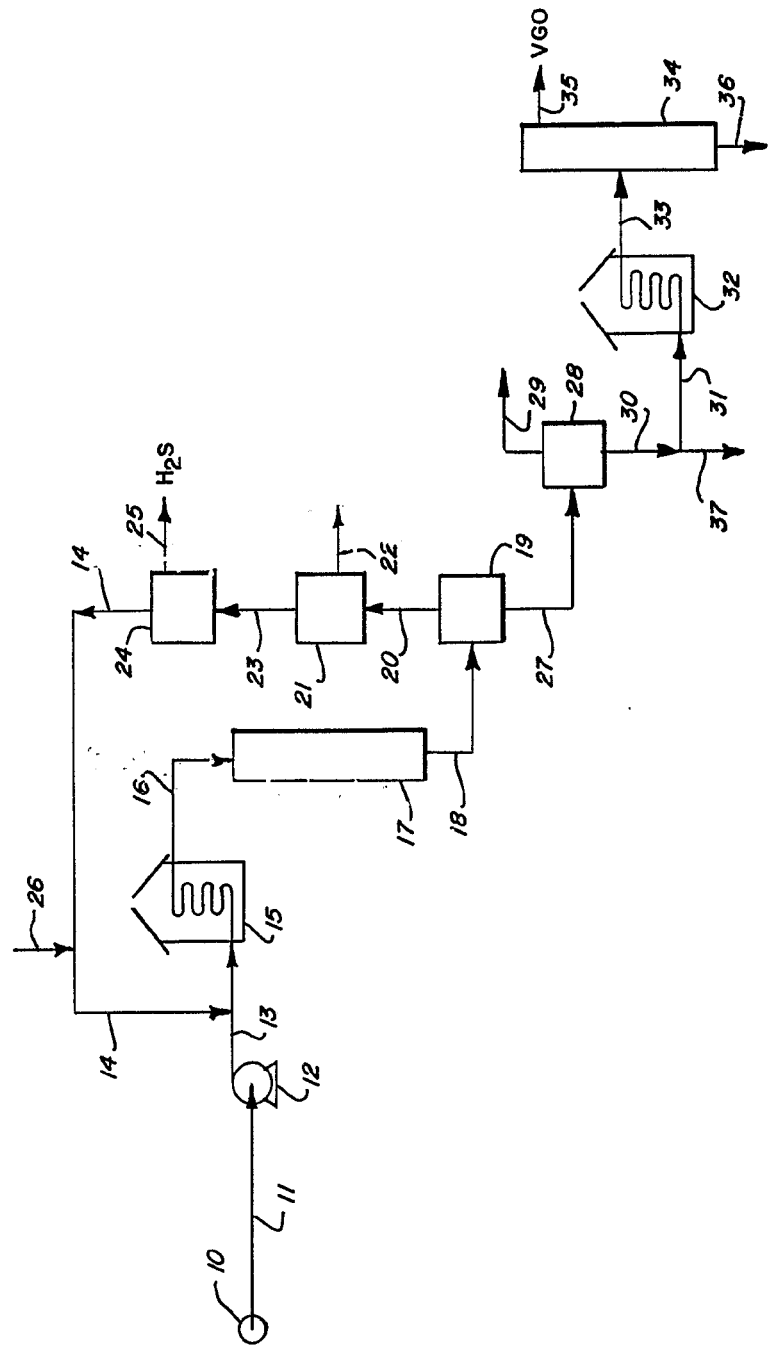
20 Esta Memoria consta de 43 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

8 JUN. 1979

STANDARD OIL COMPANY

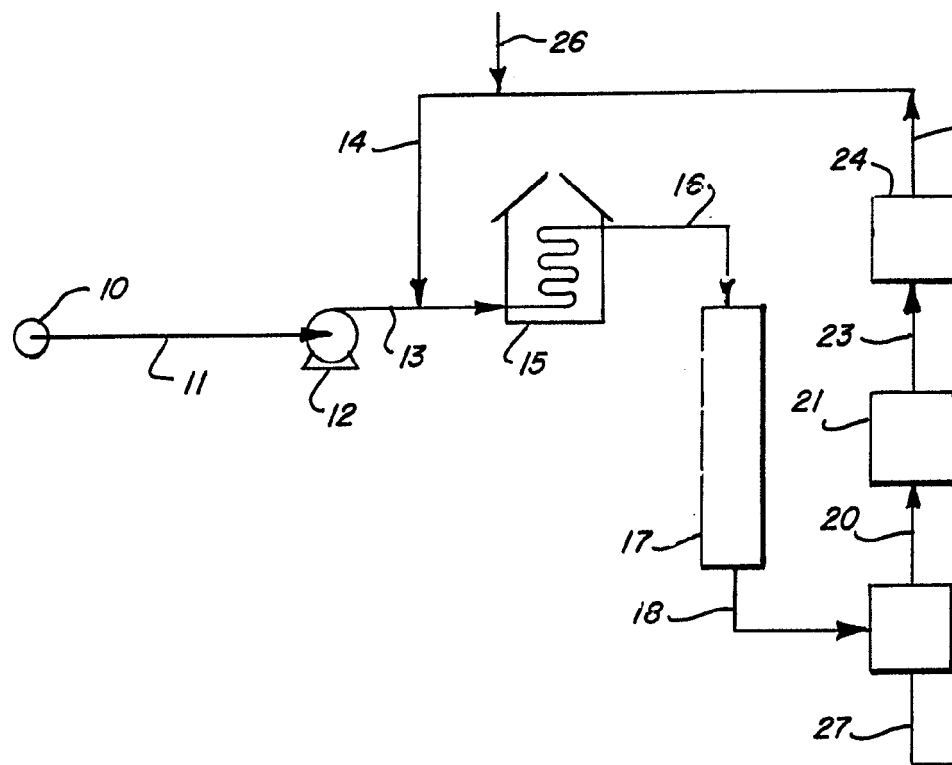
J. M. G.   
p. p. Firmado J. Suarez Diaz

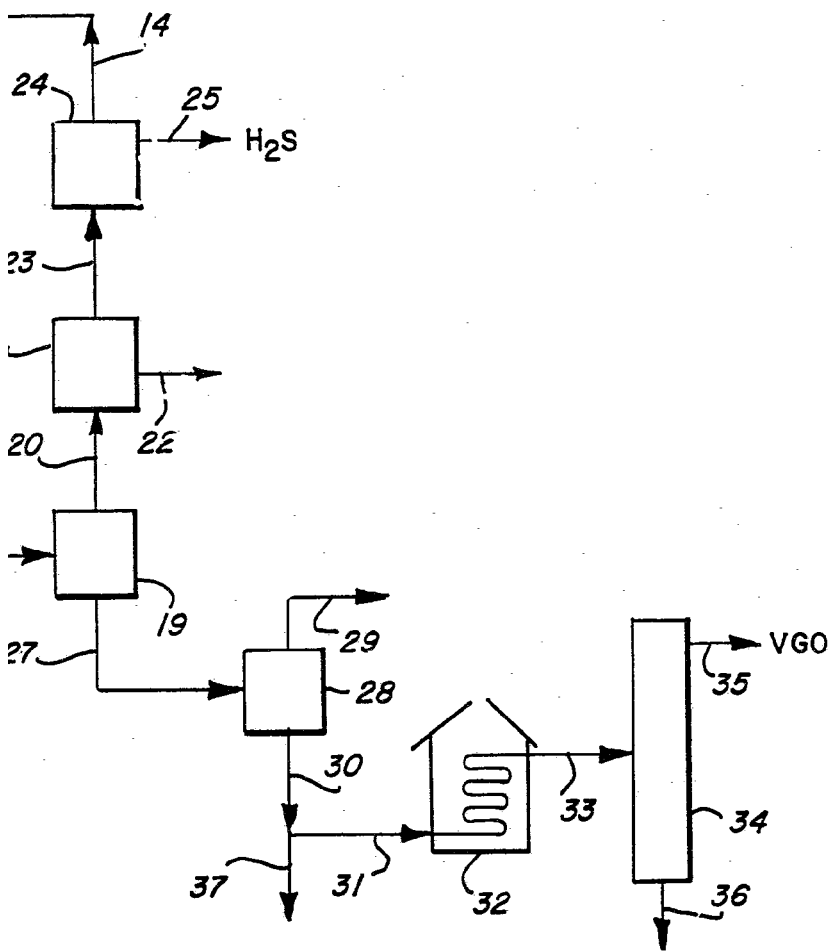


ESCALA  
VARIABLE

73 MAR. 1949  
J. M. GONZALEZ Y POIRRO  
Pr. y Firmador J. Suarez-Diaz

STANDARD OIL COMPANY,





**ESCALA  
VARIABLE**

13 MAR 1979

2 MAR 1979

J. M. GONZALEZ Y PARRA

Por el Firmador J. Suarez Ojeda