



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 209**

51 Int. Cl.:
C10G 45/08 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **99105010 .5**
86 Fecha de presentación : **19.03.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **0949314**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.1999**

54 Título: **Hidrodeshulfurización de aceites de hidrocarburo.**

30 Prioridad: **20.03.1998 CN 98 1 00760**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es:
CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION
6A Huixingdong Street, Chaoyang District
Beijing 100029, CN
RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM
PROCESSING, SINOPEC

72 Inventor/es: **Xia, Guofu;**
Zhu, Mei;
Min, Enze;
Shi, Yahua;
Tao, Zhiping;
Pang, Guici;
Li, Mingfeng;
Ran, Guopeng;
Huang, Haitao;
Zhang, Runqiang;
Li, Jian y
Nie, Hong

74 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hidrodesulfurización de aceites de hidrocarburo.

La invención se refiere a un proceso de conversión de aceites de hidrocarburo que comprende al menos un proceso de hidrofinado, más particularmente, la invención se refiere a un proceso de conversión de aceites de hidrocarburo, que comprende al menos un proceso de hidrodeshidrogenación y opcionalmente un proceso FCC (craqueo catalítico fluidizado) o un proceso de destilación atmosférica de crudo o un proceso de craqueo térmico de aceite pesado.

El contenido total de azufre, el contenido de azufre de mercaptano y el valor de ácido son índices importantes de destilados medios y destilados de aceites ligeros. Parte de los destilados medios y aceites ligeros, tales como queroseno para lámparas, queroseno de aviación y gasolina de FCC, reúnen los requisitos en contenido total de azufre, pero no en contenido de azufre de mercaptano y valor de ácido. En los últimos años, para adaptarse a los requisitos de protección medioambiental y satisfacer los cada vez más estrictos requisitos de calidad para destilados medios o aceites ligeros, tales como queroseno para lámparas, queroseno de aviación y gasolina de FCC y similares, y el más estricto patrón de emisión de gas residual de vehículos, se ha desarrollado y completado de forma constante el estudio del proceso de desodorización de destilados medios o aceites ligeros y catalizadores para el mismo.

En el proceso inicial de desodorización, se usó el proceso de refinado electroquímico ácido-base, pero hubo algunas deficiencias de alto consumo de ácido y base, contaminación medioambiental de residuos de ácido y base, corrosión grave del aparato y también inestabilidad del color del producto.

Se usa un proceso MEROX sin presencia de hidrógeno como proceso de desodorización diferente, en el que se usan un catalizador de ftalocianina de cobalto sulfonada y un activador, para oxidar el mercaptano a dióxido de azufre, pero el producto resultante necesita lavarse, deshidratarse con una sal, y después decolorarse con arcilla. Aunque el proceso MEROX funciona a presión atmosférica, se produce también nueva contaminación a partir de sales residuales y arcilla residual, y el coste del catalizador de ftalocianina de cobalto sulfonada es también relativamente alto, además, hay una estricta limitación sobre el valor de ácido de las materias primas en este proceso, de modo que la adaptabilidad a las materias primas no es buena.

El hidrofinado es una medida eficaz para retirar azufre (incluyendo mercaptano) de los destilados de aceite, pero si se usa un proceso convencional de hidrofinado, puesto que funciona a temperatura y presión más altas, la inversión en aparatos y el consumo de energía son altos, por tanto el coste de la operación sube. En la Tabla 1 se enumeran varios conjuntos de condiciones del proceso para hidrodeshidrogenación de queroseno de aviación y fracciones de queroseno (cf. Petroleum Processing N° 6, 27~55, 1979, en Chino).

TABLA 1

Materia prima	Catalizador	Temp. °C	Presión atm.	Proporción de volumen de H/aceite v/v	LHSV h ⁻¹
Queroseno puro, 150-250°C	Co-Mo	300-600	30-60	50-125	3-5
Aceite de la fracción de 156-293°C que contiene un 0,16% de azufre	Co-Mo Aeroh DS-2	330	23	70-90	2,3-5,0
Aceite de la fracción de 185-288°C que contiene un 0,32% de azufre	Co-Mo	345	21,8	151	5,0

Para los destilados que reúnen o casi reúnen los requisitos del contenido total de azufre, sólo se necesita retirar el mercaptano y las sustancias ácidas de los destilados medios mediante un proceso de hidrofinado a baja presión. En el documento "Petroleum Processing" N°. 5, 62~63, 1985, se describe un proceso de hidrofinado de fracción de combustible para motores a reacción, un combustible para motores a reacción que reúne los requisitos, puede producirse mediante el uso de un catalizador de hidrofinado convencional a partir de una fracción de combustible para motores a reacción que tiene índices de acidez, color y contenido de mercaptano que no reúnen los requisitos en las siguientes condiciones de reacción: presión parcial de hidrógeno 7~25 kg/cm², temperatura de reacción 200~310°C, LSHV (velocidad espacial) 1~8 h⁻¹, proporción en volumen H₂/aceite 50~200 y pureza de hidrógeno del 60~70%. Mediante el uso de esta técnica, el rendimiento total del producto líquido es aproximadamente un 2% más alto que el del refinado ácido-base puesto que no se produce contaminación medioambiental de residuos de ácidos y bases. Pero,

su presión parcial de hidrogeno en funcionamiento es 7~25 kg/cm², la inversión en aparatos es más alta, y puesto que la proporción en volumen de H/aceite es también alta, cuando se usa un proceso de hidrógeno de paso-único, el consumo de hidrógeno es relativamente alto, especialmente para una planta falta de fuente de hidrógeno, por tanto se requiere también un aparato mayor para la circulación de hidrógeno.

En el documento US 3.870.626, se describe un proceso de hidrotratamiento para tratar un aceite sin refinar para calefacción doméstica, es decir, aceite de fracción pura N° 2 que tiene un contenido total de azufre de menos del 0,2% en peso se trata a presión relativamente baja. El proceso comprende que dicha materia prima pura de aceite, que contiene al menos 30 ppm de azufre de mercaptano, se hace pasar a través de un catalizador de hidrotratamiento a una presión de proceso que no supera los 10,2 kg/cm² y una temperatura de reacción de 149~315°C, preferiblemente 204~288°C, y con una proporción de H/aceite en el intervalo de 36~216, generalmente 54~180, en el que el consumo de hidrógeno incluyendo la pérdida de líquido no supera 25 s.c.f. por barril de materia prima; se recupera el aceite residual con un contenido de 30 ppm de azufre de mercaptano. Dicho catalizador se usó en un proceso de hidrotratamiento a una presión de funcionamiento más alta que la usada en el proceso de la invención, pero dicho catalizador se desactivó de forma permanente durante el proceso de hidrotratamiento a alta presión. En este proceso, la proporción en volumen de H/aceite está en el intervalo de 36~216, generalmente 54~180.

En el documento US 3.876.532, se describe un proceso de hidrotratamiento para tratar un aceite sin refinar para calefacción doméstica, es decir aceite de fracción pura N° 2 que tiene un contenido total de azufre de menos del 0,2% en peso a presión relativamente baja. El proceso comprende que dicho aceite se hace pasar a través de un catalizador de hidrotratamiento, el valor de ácido total de dicha materia prima pura de aceite es mayor de 0,1 (medido por ASTM D66C o D974), dicha presión de proceso no es mayor de 10,2 kg/cm², la temperatura de reacción es 149~315°C, preferiblemente 204~288°C, el consumo de hidrógeno incluyendo la pérdida de líquido no es mayor de 25 s. c. f. por barril de materia prima; se recupera el aceite residual que tiene un valor de ácido total de menos de 0,1. En este proceso, la proporción en volumen de H/aceite está en el intervalo de 36~216, generalmente 54~180.

En el documento US 3.850.744, se describe un proceso de hidrotratamiento a presión relativamente baja, que se realiza en el primer reactor a presión relativamente baja. El proceso comprende que la primera materia prima que contiene aceite de fracción media pura e hidrógeno, se hace pasar de forma descendente a través de un catalizador de hidrodesulfuración que se ha desactivado en el proceso de hidrodesulfuración anterior a presión relativamente alta, dicho proceso anterior se realiza en un segundo reactor que tiene presión relativamente alta en un modo de flujo descendente usando la segunda materia prima a una presión de al menos 40,8 kg/cm² y una temperatura de 343~427°C. Cuando dicho catalizador ha perdido de forma permanente la actividad necesaria para la hidrodesulfuración a alta presión, dicho catalizador se retira del segundo reactor y se mete en el primer reactor de presión relativamente baja para hidrotratar la primera materia prima en condiciones de una presión no mayor de 10,2 kg/cm² y la temperatura de reacción en el intervalo de 149~315°C, preferiblemente 204~288°C. Cuando se usa este proceso, la proporción en volumen de H/aceite es 36~216, generalmente 54~180, en dicho primer reactor.

En la técnica anterior, la temperatura de hidrodesulfuración es 149~315°C, preferiblemente 204~288°C, donde como una temperatura relativamente alta, conducirá a un aumento en el consumo de energía y el coste del proceso. La razón por la que se prefiere una temperatura de reacción tan alta como 204~288°C en la técnica anterior, es que el catalizador existente de la técnica anterior no tiene suficiente actividad a baja temperatura a una temperatura por debajo de 200°C, no puede efectuar desmercaptanización en un mayor grado y su producto de reacción no puede satisfacer los requisitos de calidad.

En el proceso de hidrodesmercaptanización, los catalizadores de hidrogenación usados juegan un papel importante en el proceso. Ante todo, el coste del catalizador se relaciona directamente con el coste de funcionamiento de todo el proceso de hidrogenación. Por lo tanto, durante el tratamiento de las fracciones medias que reúnen o casi reúnen los requisitos, que solo requieren retirar el mercaptano y las sustancias ácidas, el catalizador usado debe tener actividades superiores de hidrodesmercaptanización y desacidificación, al mismo tiempo el coste del catalizador debe ser más bajo. Además, para reducir el coste de inversión y funcionamiento del proceso de hidrofinado, la actividad a baja-temperatura (150~200°C) del catalizador es de gran importancia, el catalizador que tiene mayor actividad a baja temperatura puede no sólo reducir el consumo de energía en el proceso de hidrofinado, sino también tener un efecto importante sobre el esquema del proceso. Por ejemplo, el queroseno de la primera línea secundaria atmosférica (caliente) (que es la materia prima de reacción usada en la presente invención) está generalmente a aproximadamente 160~180°C cuando está recién destilado de un aparato de destilación, si la hidrodesmercaptanización de dicho producto de aceite se realiza a la temperatura de reacción del proceso de hidrofinado por debajo de 200°C, la materia prima puede calentarse a la temperatura de reacción requerida con solo pasar a través de un sencillo cambiador de calor, y la presión de vapor del medio (15 kg/cm²) puede usarse como medio de calentamiento, o incluso la materia prima puede suministrarse directamente al aparato de hidrodesmercaptanización sin ningún cambiador de calor para reaccionar en la hidrodesmercaptanización. Cuando la temperatura de reacción del proceso de hidrofinado es de 240°C o mayor, el vapor de alta presión (hasta 35 kg/cm²) debe usarse como medio cambiador de calor, de modo que la materia prima pueda calentarse a la temperatura de reacción requerida. Sin embargo, todos los catalizadores de la técnica anterior tienen un contenido de metal mayor y su actividad a baja temperatura es menor.

Además, en vista de la teoría de hidrogenación existente, se cree que debe mantenerse la proporción en volumen de H/aceite a un nivel alto para la reacción de hidrodesmercaptanización, por tanto se recomienda un valor mínimo de la proporción en volumen de H/aceite para el proceso de hidrogenación en la técnica anterior, por ejemplo en el

documento US 3.870.626, el documento US 3.876.532 el documento US 3.850.744, el valor mínimo recomendado de la proporción en volumen de H/aceite es 36, el valor mínimo preferido es 54, sin embargo en la aplicación práctica es en general mayor de 50. Dicha alta proporción en volumen de H/aceite dará obviamente como resultado una enorme pérdida de hidrógeno en un proceso en el que se adopta un flujo de hidrógeno de paso único (es decir, sin hidrógeno circulante para volver a usarlo).

En vista de esto, el esquema de flujo mostrado en la Fig. 1 se usa generalmente en la técnica anterior (véase el documento "Petroleum Processing" N° 6, 27~55, 1979). Esto es, la materia prima se mezcla mediante la tubería 1 con hidrógeno de la tubería 2, entonces fluye a una estufa 3 (o un cambiador de calor), la materia prima calentada se introduce mediante la tubería 4 en un reactor de hidrogenación 5 en que se mete un catalizador de hidrofinado. La reacción entre la materia prima y el hidrógeno se realiza en el reactor 5 en contacto con el catalizador de hidrofinado. El producto de reacción se suministra mediante la tubería 6 a un refrigerador 7 para enfriarse. El producto de reacción enfriado entra en un separador 9 mediante la tubería 8, donde el hidrógeno que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico se separan, después se descargan mediante la tubería 10, donde el hidrógeno mediante la tubería 11 y el compresor de hidrógeno circulante 12 se mezcla con hidrógeno del compresor de hidrógeno 13, después entra en la tubería 2. El gas de ácido sulfhídrico se descarga de la tubería 14. El producto de reacción del que se han separado el hidrógeno que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico, fluye hasta un separador 16 mediante la tubería 15, donde el gas de ácido sulfhídrico restante y parte de los hidrocarburos inferiores se separan y descargan mediante la tubería 17. El producto de reacción del que se han separado el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores fluye después a un refrigerador 19 mediante la tubería 18. El producto de reacción enfriado fluye después hacia fuera mediante la tubería 20 para obtener un producto que reúne los requisitos.

En la técnica anterior, también se usa el proceso con flujo de hidrógeno de paso único mostrado en la Fig 2 (véase el documento "Petroleum Processing" N° 6, 27~55, 1979). Esto es, la materia prima se mezcla mediante la tubería 1 con hidrógeno de la tubería 2, después fluye hasta una estufa 3, la materia prima calentada se suministra mediante la tubería 4 a un reactor de hidrogenación 5 en el que se mete un catalizador de hidrofinado. La reacción entre la materia prima y el hidrógeno se realiza en el reactor 5 en contacto con el catalizador de hidrofinado. El producto de reacción fluye hasta un refrigerador 7 mediante la tubería 6 para enfriarse. El producto de reacción enfriado entra en un separador a alta presión 9 mediante la tubería 8, donde el hidrógeno que no reaccionó y parte del ácido sulfhídrico gaseoso se separan, después se descargan mediante la tubería 10. El producto de reacción del que se separaron el hidrógeno que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico fluye hasta un separador 16 mediante la tubería 15, donde el gas de ácido sulfhídrico restante y parte de los hidrocarburos inferiores se separan, después se descargan mediante la tubería 17. El producto de reacción del que se han separado el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores fluye después a un refrigerador 19 mediante la tubería 18. El producto de reacción enfriado fluye después hacia fuera mediante la tubería 20, después se obtiene un producto que reúne los requisitos.

Sin embargo, en la técnica anterior, las proporciones de volumen de H/aceite de dichos procesos son todas mayores de 36, mientras que en la aplicación práctica son mayores de 50, por lo tanto, si se usa un proceso con flujo de hidrógeno de paso único, habrá una seria pérdida de hidrógeno. Además, a medida que las proporciones de volumen de H/aceite usadas en dichos procesos de la técnica anterior son más altas, la presión a veces es también alta, así que el producto debe separarse en un separador después de la reacción (véase signos de referencia 9 mostrados en las Figs. 1 y 2).

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de conversión de hidrocarburos para superar los inconvenientes anteriores de la técnica anterior, donde el proceso comprende al menos un proceso de hidrodesmercaptanización que puede realizarse a una temperatura de reacción menor, especialmente a menor temperatura y menor proporción en volumen de H/aceite.

Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores de hidrotratamiento de la técnica anterior tienen actividad menor a baja temperatura, y la mayoría de ellos tienen también mayor contenido de metal y mayor coste. Se descubrió de forma inesperada que, introduciendo tres componentes activos de níquel, cobalto y molibdeno y/o tungsteno en el vehículo de alúmina del catalizador y ajustando la proporción de los tres componentes, el contenido de metal del catalizador disminuye, mientras la actividad a baja temperatura del catalizador puede además aumentar de forma significativa. Especialmente, la actividad a baja temperatura puede mejorarse adicionalmente mediante el uso de un método específico para la preparación del catalizador.

El proceso de conversión de hidrocarburo de acuerdo con la presente invención comprende al menos un proceso de hidrodesmercaptanización que comprende el uso de una materia prima que tiene un contenido total de azufre no mayor del 0,35% en peso, un contenido de azufre de mercaptano mayor de 20 ppm en contacto con un catalizador de hidrofinado en las condiciones de proceso de hidrodesmercaptanización, y recuperación de un producto que tiene un contenido disminuido de azufre de mercaptano, donde dichas condiciones de proceso de hidrodesmercaptanización incluyen una proporción en volumen de H/aceite no menor de 5, dicho catalizador de hidrofinado contiene óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno, óxido de níquel y óxido de cobalto sobre un vehículo de alúmina, en el que, en base al peso del catalizador, el contenido de dicho óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno es del 4% en peso a menos del 10% en peso, el contenido de óxido de níquel es 1~5% en peso, el contenido de óxido de cobalto es 0,01~1% en peso y la proporción del número total de átomos de níquel y cobalto con el número total de átomos de níquel, cobalto, tungsteno y/o molibdeno es 0,3~0,9.

En dicho catalizador de hidrofinado de acuerdo con la invención, el contenido de óxido de níquel es preferiblemente 2~4% en peso; el contenido de óxido de cobalto es preferiblemente 0,02~0,5% en peso; el contenido de óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno es preferiblemente 4,5~9% en peso; y dicha proporción del número total de átomos de níquel y cobalto con el número total de átomos de níquel, cobalto, tungsteno y/o molibdeno es preferiblemente 0,4~0,7.

El catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender además y preferiblemente un promotor. Dicho promotor puede seleccionarse entre uno o más de los óxidos de magnesio, óxidos de fósforo y compuestos que contienen flúor, y el contenido de dicho promotor es 0,01~8% en peso, preferiblemente 0,2~5% en peso, en base al elemento.

Dicho vehículo de alúmina es una alúmina usada a menudo como vehículo de catalizadores de hidrogenación, preferiblemente γ -alúmina, η -alúmina o mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el vehículo de alúmina es γ -alúmina o una alúmina básicamente compuesta por γ -alúmina.

Aunque la pre-sulfuración de dicho catalizador de hidrofinado de acuerdo con la invención puede realizarse antes del uso, la mejor manera es no hacerlo así, el catalizador en un estado de oxidación puede usarse directamente para comenzar el funcionamiento.

El catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención puede prepararse por técnica de co-impregnación, esto es, el vehículo de alúmina se impregna con una solución acuosa que contiene compuestos de tungsteno y/o molibdeno, níquel y cobalto, después se calcina para obtener el catalizador.

El método preferido de preparación del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención, comprende que el vehículo de alúmina se impregna con una solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o tungsteno y un compuesto de níquel, y una solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto, y el vehículo de alúmina impregnado con molibdeno y/o tungsteno, níquel y cobalto se calcina, donde dicho proceso de impregnación del vehículo de alúmina con la solución acuosa que contiene compuesto de cobalto y dicho proceso de impregnación del vehículo de alúmina con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o tungsteno y compuesto de níquel se realizan por separado. Dicho proceso de impregnación del vehículo de alúmina con la solución acuosa del compuesto de cobalto se realiza después de que el vehículo de alúmina se ha impregnado con la solución acuosa que contiene compuesto de molibdeno y/o tungsteno, compuesto de níquel y se ha calcinado. Dicha temperatura de calcinación del vehículo de alúmina impregnado con la solución acuosa de compuesto de cobalto, está en el intervalo de 50~300°C, y dicho tiempo de calcinación es más de 1 hora. La actividad a baja temperatura del catalizador de hidrofinado preparado usando dicho método puede reforzarse adicionalmente.

El método preferido de preparación del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas específicas:

(1). Se forma un precursor de alúmina, después se seca, y calcina a 500~700°C en presencia de aire o vapor durante 1~6 horas para obtener un vehículo de alúmina.

(2). El vehículo de alúmina resultante de la etapa (1) se impregna con una solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o tungsteno y níquel, después se seca y calcina, donde la cantidad de compuestos de molibdeno y/o tungsteno y níquel usada debe ser suficiente para obtener el catalizador final que contiene del 4% en peso a menos del 10% en peso, preferiblemente 4,5~9% en peso de óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno, y 1~5% en peso, preferiblemente 2~4% en peso de óxido de níquel;

(3). El producto resultante de la etapa (2) se impregna con una solución acuosa que contiene compuesto de cobalto, después se calcina a 50~300°C, preferiblemente 150~250°C durante más de una hora, preferiblemente durante 2~4 horas, donde cantidad de compuesto de cobalto usado debe ser suficiente para obtener el catalizador final que contiene 0,01~1% en peso, preferiblemente 0,02~0,5% en peso de óxido de cobalto.

Dicho precursor de alúmina puede seleccionarse entre diversas alúminas hidratadas tales como pseudo-bohemita, gibbsita y similares, que pueden calcinarse para formar γ -alúmina y/o η -alúmina. Dicho precursor de alúmina es preferiblemente pseudo-bohemita o una o más alúminas hidratadas que están compuestos básicamente por pseudo-bohemita.

Donde dichos secado y calcinación del vehículo de alúmina impregnado con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o tungsteno y níquel, se realizan en condiciones convencionales. Por ejemplo la temperatura de secado puede estar en el intervalo de temperatura ambiente a 200°C, la temperatura de calcinación puede estar en el intervalo de 400 a 600°C y el tiempo de calcinación puede ser más de 1 hora, preferiblemente 2~5 horas.

Un método convencional de impregnación o impregnación de saturación puede usarse para dicha impregnación, se prefiere el método de impregnación de saturación.

Dichos compuestos de molibdeno y/o tungsteno se seleccionan entre uno o más de sus compuestos solubles en agua, preferiblemente tungstato de amonio, metatungstato de amonio y/o molibdato de amonio. Dichos compuestos de

níquel pueden seleccionarse entre su nitrato, acetato, carbonato, y carbonato básico solubles en agua, preferiblemente nitrato de níquel y/o acetato de níquel. Dichos compuestos de cobalto pueden seleccionarse entre su nitrato, acetato, carbonato, y carbonato básico solubles en agua, preferiblemente nitrato de cobalto y/o acetato de cobalto.

5 El método de preparación del catalizador de hidrofinado usado en el proceso proporcionado de acuerdo con la presente invención, puede comprender también etapas de impregnación de dicho vehículo de alúmina con uno o más clases de soluciones acuosas que contienen compuestos de magnesio, fósforo y flúor, donde dicha impregnación se realiza antes de que el vehículo de alúmina se impregne con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o tungsteno y compuesto de níquel; después de la impregnación, el vehículo resultante se seca y calcina después.
10 Las condiciones para secado y calcinación son las mismas que las de después de impregnación con molibdeno y/o tungsteno y níquel. La cantidad usada de dichos compuestos de magnesio, fósforo y flúor y sus soluciones acuosas, debe alcanzar una extensión suficiente tal que el catalizador final obtenido contenga 0,01~8% en peso, preferiblemente 0,2~5% en peso de magnesio, fósforo y/o flúor, calculado como elemento.

15 Los compuestos de magnesio, fósforo y/o flúor pueden seleccionarse entre uno o más de sus compuestos solubles en agua, donde el compuesto de magnesio es preferiblemente nitrato de magnesio, el compuesto de flúor es preferiblemente fluoruro de amonio y/o ácido fluorhídrico, y el compuesto de fósforo es preferiblemente una o mas clases de ácido fosfórico, fosfato de amonio, y fosfato dihidrógeno de amonio, fosfato monohidrógeno de amonio.

20 De acuerdo con el proceso de la presente invención, dichas condiciones de proceso para hidrodesmercaptanización pueden ser condiciones de proceso convencionales de hidrodesmercaptanización, por ejemplo, temperatura de reacción 149~315°C, presión de reacción 0,3~1,5 MPa, preferiblemente 0,3~0,7 MPa, LHSV 0,5~10 h⁻¹, preferiblemente 1~8 h⁻¹.

25 Puesto que el catalizador usado en el proceso proporcionado de acuerdo con la invención tiene buena actividad a baja temperatura, dicha temperatura de reacción es preferiblemente 150~260°C, más preferiblemente 150~200°C.

Usando el catalizador proporcionado de acuerdo con la presente invención, la hidrodesmercaptanización de las materias primas puede realizarse en las condiciones de proporción en volumen de H/aceite convencional, es decir una
30 proporción en volumen de H/aceite de 36~216, y también puede realizarse en el intervalo de proporción en volumen de H/aceite mas baja que la usada en la técnica anterior, concretamente en el intervalo de no menos de 5 a menos de 36. En consideración a factores económicos, la proporción en volumen de H/aceite en el proceso de acuerdo con la presente invención es preferiblemente 5~30.

35 Cuanto más baja sea la presión de reacción mejor será, solo si dicha presión de reacción es capaz de promover que la materia prima de reacción fluya hacia delante a una velocidad apropiada.

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra en combinación con los siguientes dibujos.

40 En dicha hidrodesmercaptanización del proceso de acuerdo con la presente invención, se puede usar el esquema de flujo mostrado en la Fig. 1: la materia prima se mezcla mediante la tubería 1 con hidrógeno de la tubería 2, después fluye hasta una estufa (3 o cambiador de calor), la materia prima se introduce mediante la tubería 4 en un reactor de hidrogenación 5 en que se mete un catalizador de hidrofinado. La reacción entre la materia prima e hidrógeno en contacto con el catalizador de hidrofinado se realiza en el reactor 5. El producto de reacción fluye hasta
45 un refrigerador 7 mediante la tubería 6, para enfriarse. Después de enfriarse, el producto de reacción entra en un separador 9 mediante la tubería 8, donde el hidrógeno que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico se separan y después se descargan mediante la tubería 10, en la que el hidrógeno se mezcla mediante la tubería 11 a través de un compresor de hidrógeno circulante 12 con hidrógeno de un compresor de hidrógeno 13, después entra en la tubería 2, y el gas de ácido sulfhídrico se descarga de la tubería 14. El producto de reacción del que se han separado el hidrógeno
50 que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico fluye mediante la tubería 15 hasta un separador 16, donde el gas de ácido sulfhídrico restante y parte de los hidrocarburos inferiores se separan, y después descargan mediante la tubería 17. El producto de reacción del que se han separado el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores fluye hasta un refrigerador 19 mediante la tubería 18. Después de enfriarse, el producto de reacción fluye hacia fuera mediante la tubería 20, después se obtiene un producto que reúne los requisitos.

55 En dicha hidrodesmercaptanización del proceso de acuerdo con la presente invención, se usa preferiblemente el esquema de flujo mostrado en la Fig.2: la materia prima se mezcla mediante la tubería 1 con hidrógeno de la tubería 2, después fluye a una estufa (3 o cambiador de calor), la materia prima calentada se introduce mediante la tubería 4 en un reactor de hidrogenación 5 en que se mete un catalizador de hidrofinado. La reacción entre la materia prima e hidrógeno en contacto con el catalizador de hidrofinado se realiza en el reactor 5. El producto de reacción fluye hasta un refrigerador 7 mediante la tubería 6, para enfriarse. Después de enfriarse, el producto de reacción entra en un separador 9 mediante la tubería 8, donde el hidrógeno que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico se separan y después se descargan mediante la tubería 10. El producto de reacción del que se han separado el hidrógeno
60 que no reaccionó y parte del gas de ácido sulfhídrico fluye hasta un separador 16 mediante la tubería 15, donde el gas de ácido sulfhídrico restante y parte de los hidrocarburos inferiores se separan, y descargan mediante la tubería 17. El producto de reacción del que se han separado el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores fluye hasta un refrigerador 19 mediante la tubería 18. El producto de reacción enfriado fluye hacia fuera mediante la tubería 20, después se obtiene un producto que reúne los requisitos.

En dicha hidrodesmercaptanización del proceso de acuerdo con la presente invención, se usa más preferiblemente el esquema de flujo mostrado en la Fig. 3: la materia prima se mezcla mediante la tubería 1 con hidrógeno de la tubería 2, después fluye hasta una estufa (3 o cambiador de calor), la materia prima calentada se introduce mediante la tubería 4 en un reactor de hidrogenación 5 en el que se mete un catalizador de hidrofinado. La reacción entre la materia prima e hidrógeno en contacto con el catalizador de hidrofinado se realiza en el reactor 5. El producto de reacción fluye mediante la tubería 6 directamente hasta un separador 16, donde el hidrógeno que no reaccionó, el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores se separan, y descargan mediante la tubería 17, después el producto de reacción del que se separaron el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores, fluye hasta un refrigerador 19 mediante la tubería 18. El producto de reacción enfriado fluye hacia fuera mediante la tubería 20, después se obtiene un producto que reúne los requisitos.

Donde dicho hidrógeno puede ser hidrógeno puro, o el hidrógeno que contiene otros gases inertes; dichos gases inertes se refieren a los que no afectarán a la reacción de hidrodesmercaptanización. Dichos gases inertes pueden ser, por ejemplo, nitrógeno, argón, y alcano gaseoso y similares. Dicho hidrógeno puede ser hidrógeno fresco industrial (con una pureza del 85~100% en peso) hidrógeno industrial de descarga (con una pureza del 50~80%), o hidrógeno descargado de la unidad de amoniaco sintético y demás, en el que el contenido de oxígeno no debe ser mayor de 5 ppm, y el contenido de ácido sulfhídrico no mayor del 2% en peso.

El proceso de acuerdo con la presente invención es adecuado para hidrodesmercaptanización de las materias primas que tienen un contenido total de azufre no mayor del 0,35% en peso y un contenido de mercaptano mayor de 20 ppm. Dichas materias primas pueden ser diversos destilados, preferiblemente fracciones medias o aceites ligeros, tales como queroseno para lámparas, queroseno de aviación, gasolina de FCC y demás. El proceso de acuerdo con la presente invención tiene además una función muy fuerte de desacidificación, que puede realizarse de forma simultánea para las materias primas que tienen un valor de ácido no menor de 0,015 mg de KOH/g, de modo que a los aceites materia prima se les permite contener sustancias ácidas.

El proceso de hidrodesmercaptanización comprendido en el proceso de acuerdo con la presente invención puede existir de forma independiente. Para dicha hidrodesmercaptanización, las materias primas pueden obtenerse por diversos métodos existentes, por ejemplo, queroseno a partir de destilación atmosférica o craqueo térmico, y gasolina de FCC a partir de craqueo catalítico. El proceso de hidrodesmercaptanización dicho en la presente invención puede usarse de forma independiente.

El catalizador usado en el proceso proporcionado de acuerdo con la presente invención tienen buena actividad a baja temperatura, por tanto el proceso de acuerdo con la invención puede realizarse a temperatura más baja, por lo tanto, cadena arriba de dicho proceso de hidrodesmercaptanización de acuerdo con la invención puede comprender un proceso para preparar una materia prima de hidrodesmercaptanización, tal como craqueo catalítico, destilación atmosférica de crudo, o craqueo térmico de aceites pesados, de modo que los productos de reacción obtenidos de la destilación atmosférica de crudos, craqueo térmico o craqueo catalítico de aceites pesados pueden usarse directamente como un materia prima de aceite para hidrodesmercaptanización, o usarse solo después de pasarse a través de un sencillo aparato de intercambio de calor.

Dicho proceso de craqueo catalítico comprende poner en contacto una materia prima de craqueo catalítico con un catalizador de craqueo catalítico en condiciones de craqueo catalítico, después de separar dicha materia prima usada para hidrodesmercaptanización.

Como una solución técnica preferida, la presente invención puede realizarse de acuerdo con el esquema de flujo mostrado en la Fig. 4: la materia prima de craqueo catalítico se mezcla mediante la tubería 21 con un aceite reciclado de la tubería 22 en la proporción de reciclado de 0,2~3, después fluye hasta una estufa 24 mediante la tubería 23 para calentarse a 300~400°C. El materia prima de aceite calentado se mezcla mediante la tubería 25 con aceite en suspensión del fondo de la torre de fraccionamiento (el aceite en suspensión del fondo de la torre de fraccionamiento equivale a aproximadamente el 8~25% en peso de materia prima reciente) mediante la tubería 26, y fluye hasta un reactor elevador 28 junto con vapor de la tubería 27 (con un grado de presión de en general 10 kg/cm²) en una proporción de peso de aceite/vapor de 80~120, en el reactor elevador 28 se mezcla además con el catalizador de craqueo catalítico de la tubería 32 que tiene una temperatura de 550~620°C, donde se realiza la reacción catalítica, después el producto de reacción junto con el catalizador entra en un sedimentador 29, donde el catalizador y el producto de reacción se separan. El catalizador fluye hasta un regenerador 31 mediante la tubería 30, en el regenerador 31 el catalizador se regenera (a una temperatura de regeneración de 650~750°C), el catalizador regenerado fluye hasta el reactor elevador mediante la tubería 32. El producto de reacción entra en una torre de fraccionamiento 34 mediante la tubería 33 (las condiciones de funcionamiento de la torre de fraccionamiento son en general: presión de funcionamiento 0,06~0,1 MPa, temperatura de la parte superior de la torre 110~130°C, temperatura del fondo de la torre 360~380°C), en la torre de fraccionamiento 34, el diesel ligero, el diesel pesado, el aceite de reciclado, el aceite en suspensión del fondo y el residuo de la parte superior se separan, donde el diesel ligero se descarga mediante la tubería 35, el diesel pesado se descarga mediante la tubería 36. El aceite de reciclado entra en un tanque de almacenamiento de aceite reciclado 38 mediante la tubería 37 y después se mezcla mediante la tubería 22 con materia prima de craqueo catalítico de la tubería 21, el aceite en suspensión del fondo se mezcla mediante la tubería 26 con la mezcla calentada de la materia prima de craqueo catalítico y el aceite de reciclado de la tubería 25. El residuo de la parte superior fluye hasta un sistema de refrigeración 40 mediante la tubería 39, después de enfriarse a 50~70°C, el residuo de la parte superior entra en un separador de aceite/gas 42 mediante la tubería 41, el agua

residual se almacena en un tanque 43, después se descarga mediante la tubería 44. La nafta y el gas rico, fluyen hasta una torre de absorción 47 mediante la tubería 45 y tubería 46 respectivamente, donde la absorción se realiza en modo de flujo inverso descendente a aproximadamente 1~1,5 MPa y 30~50°C para separar el gas seco y la gasolina desoctanizada. El gas seco se descarga de la parte superior mediante la tubería 48. La gasolina desoctanizada fluye hacia una torre de rectificación 50 mediante la tubería 49, la torre de rectificación 50 funciona en general a 0,5~1,5 MPa, temperatura de la parte superior 50~60°C, temperatura del fondo 160~170°C para separar el gas licuado y el producto del fondo. El gas licuado entra en un tanque de máximo reflujo 52 mediante la tubería 51, parte del cual se refluja a la torre de rectificación 50 mediante la tubería 53 (en una proporción de reflujo de generalmente 1~4), otra parte del gas licuado se descarga mediante la tubería 54. Una parte del producto del fondo entra en un cambiador de calor de fondo 57 mediante las tuberías 55 y 56 con la condición de que la altura del nivel de líquido sea el 50~70% de la de la torre y después se refluja a la torre de rectificación 50 mediante la tubería 58. Otra parte del producto del fondo (es decir, gasolina de FCC, materia prima de aceite para hidrodesmercaptanización que tiene, en general un intervalo de destilación de 39~210°C, contenido total de azufre no mayor del 0,35% en peso, contenido de azufre de mercaptano mayor de 20 ppm) se mezcla mediante la tubería 1 con el hidrógeno de la tubería 2 en una proporción en volumen de H/aceite mayor de 5, preferiblemente 5~30, después entra en un cambiador de calor 3, después de la mezcla de materia prima y el hidrógeno, calentada (o no calentada) a 149~315°C, preferiblemente 150~260°C, más preferiblemente 150~200°C, entra mediante la tubería 4 en el reactor de hidrogenación 5 lleno con un catalizador de hidrofinado. En el reactor 5, la materia prima e hidrógeno, en contacto con el catalizador de hidrofinado entra en reacción en condiciones de: temperatura de reacción de 149~315°C, preferiblemente 150~260°C, más preferiblemente 150~200°C y presión de reacción 0,3~1,5 MPa, preferiblemente 0,3~0,7 MPa, y LHSV 0,5~10 h⁻¹, preferiblemente 1~8 h⁻¹. El producto de reacción fluye directamente hasta un separador 16 mediante la tubería 6, donde el hidrógeno que no reaccionó, gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores se separan y descargan mediante la tubería 17. El producto de reacción del que se ha separado el hidrógeno que no reaccionó, el gas de ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores, fluye hasta un refrigerador 19 mediante la tubería 18. El producto de reacción enfriado fluye hacia fuera mediante la tubería 20, después se obtiene un producto que reúna los requisitos.

Donde la materia prima de craqueo catalítico puede ser diversas materias primas de craqueo catalítico existentes, tales como aceites atmosféricos residuales, aceites mezclados de aceites de cera de vacío y residuos de vacío, aceites mezclados de aceites de cera de vacío y aceites de cera de carbonización y similares.

Dicho catalizador de craqueo catalítico puede ser cualquiera de diversos catalizadores de craqueo catalítico, preferiblemente uno que comprende zeolita, especialmente faujasitas tales como HY, USY (Y ultra-estable), REY (Y tierras raras), REUSY (Y tierras raras ultra-estable) HX, zeolitas REX como constituyentes activos. El vehículo del catalizador puede ser un vehículo de catalizador totalmente sintético o parcialmente sintético. Diversos catalizadores de craqueo catalítico y la preparación de los mismos se ven en las siguientes referencias: CN 1.005.385B, CN 1.005.386B, CN 1.057.048, CN 1.034.718C, CN 1.026.217 C, CN 1.024.504C, JP 62-212.219, JP 63-270.545, JP 63-278.553, JP 60-224.428, EP 358.261, EP 397.183, EP252.761, US 3.676.368, US 4.454.241, US 4.465.780, US 4.504.382, US 4.977.622, US 4.218.307, US 4.839.319 US 4.567.152, US 4.584.091, US 4.010.116, US 4.325.845, US 4.325.847, US 4.206.085, US 4.542.118, etc.

Dicho proceso de destilación atmosférica de crudo comprende etapas de destilación del crudo en condiciones convencionales de presión atmosférica y separar la materia prima de aceite para hidrodesmercaptanización. Dicha materia prima de hidrodesmercaptanización puede ser, por ejemplo, un queroseno de la primera línea secundaria atmosférica de destilación atmosférica.

Dicho proceso de craqueo térmico de aceites pesados comprende etapas de craquear térmicamente aceites pesados en condiciones convencionales de craqueo térmico, y separar la materia prima para hidrodesmercaptanización. Dicha materia prima de hidrodesmercaptanización puede ser, por ejemplo, un queroseno de la primera línea secundaria atmosférica de destilación atmosférica. Dichas materias primas de craqueo térmico son concretamente aceites pesados incluyendo diversas materias primas de craqueo térmico convencionales, tales como aceites residuales en atmósfera, residuos de vacío, residuos de vacío desasfaltados y gasóleos de vacío, etc.

Como otra solución técnica preferida, esta invención puede realizarse de acuerdo con el esquema de flujo mostrado en la Fig 5: el crudo se bombea mediante la tubería 60 hasta un cambiador de calor 61 una bomba 59, y se calienta a 50~100°C. El crudo calentado fluye hasta un taque de desalado-desaguado 63 mediante la tubería 62. El agua residual producida se almacena en un tanque de agua residual 64 y se descarga. Después de que el agua y la sal se retiran, el crudo se introduce en un cambiador de calor 66 mediante la tubería 65 y se calienta a 210~300°C. El crudo calentado entra en una torre de pre-fraccionamiento 68 (las condiciones de funcionamiento en general son: presión de funcionamiento 0,16~0,20 MPa, temperatura de entrada 250~270°C) mediante la tubería 67, la gasolina de la parte superior de la torre de pre-fraccionamiento se descarga mediante la tubería 69, el producto del fondo de la torre de pre-fraccionamiento o la materia prima de aceite pesado de craqueo térmico (para el proceso de craqueo térmico de un aceite pesado, el proceso de desalado-desaguado y el proceso de pre-fraccionamiento mencionados anteriormente pueden suprimirse) de la tubería 70 entra en la bomba 71 y se bombea mediante la bomba 71 mediante la tubería 72 hasta una estufa 73 y en la que la temperatura es 360~380°C (para destilación atmosférica) o 400~510°C (para craqueo térmico). Después el producto del fondo calentado de la torre de pre-fraccionamiento entra en una torre de destilación atmosférica 75 mediante la tubería 74 (las condiciones de funcionamiento en general son: presión de funcionamiento 0,16~0,20 MPa, temperatura de entrada 360~510°C). El aceite de extracción de la primera línea secundaria atmosférica, producto de la destilación o producto de craqueo térmico fluye hasta un separador de primera línea secundaria

atmosférica 77 mediante la tubería 76 (las condiciones de funcionamiento en general son: presión de funcionamiento 0,22~0,26 MPa, temperatura del fondo 210~240°C), y el aceite de reciclado del separador de primera línea secundaria atmosférica vuelve a la torre de destilación atmosférica 75 mediante la tubería 78. El aceite de segunda línea secundaria extraído de la torre de destilación atmosférica entra en un separador de segunda línea secundaria atmosférica 80 (las condiciones de funcionamiento en general son: presión de funcionamiento 0,22~0,26 MPa, temperatura del fondo 280~300°C) mediante la tubería 79, el aceite de reciclado del separador de la segunda línea secundaria atmosférica vuelve a la torre de destilación atmosférica 75 mediante la tubería 81. El aceite de la tercera línea secundaria atmosférica extraído de la torre de destilación atmosférica entra en un separador de la tercera línea secundaria atmosférica 83 (las condiciones de funcionamiento en general son: presión de funcionamiento 0,22~0,26 MPa, temperatura del fondo 360~390°C) mediante la tubería 82, el aceite de reciclado del separador de la tercera línea atmosférica vuelve a la torre de destilación atmosférica 75 mediante la tubería 84. El aceite residual del fondo de la torre de destilación atmosférica se descarga mediante la tubería 85. El producto de la segunda línea secundaria atmosférica, es decir diesel ligero, del separador de segunda línea secundaria atmosférica se descarga mediante la tubería 86. El producto de la tercera línea secundaria atmosférica, es decir diesel pesado, del separador de tercera línea secundaria atmosférica se descarga mediante la tubería 87. El producto del separador de primera línea secundaria atmosférica, es decir, el queroseno de primera línea secundaria atmosférica (que tiene generalmente un intervalo de destilación de 30~290°C, un contenido total de azufre no mayor del 0,35% en peso, y un contenido de azufre de mercaptano mayor de 20 ppm) se mezcla mediante la tubería 1 con hidrógeno de la tubería 2 en una proporción en volumen H/aceite mayor de 5, preferiblemente 5~30, después entra en un cambiador de calor 3, después la materia prima calentada (o no calentada) a 149~315°C, preferiblemente 150~260°C, más preferiblemente 150~200°C entra mediante la tubería 4 en un reactor de hidrogenación 5 lleno con un catalizador de hidrofinado, en que la materia prima e hidrógeno en contacto con el catalizador de hidrofinado reaccionan en condiciones de: temperatura de reacción 149~315°C, preferiblemente 160~260°C, más preferiblemente 150~200°C y presión de reacción 0,3~1,5 MPa, preferiblemente 0,3~0,7 MPa, y el LHSV 0,5~10 h⁻¹, preferiblemente 1~8 h⁻¹. El producto de reacción fluye directamente en un separador 16 mediante la tubería 6, donde el hidrógeno que no reaccionó, el gas ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores se separan y descargan mediante la tubería 17, después los productos de reacción de los que se ha separado el hidrógeno que no reaccionó, el gas ácido sulfhídrico y parte de los hidrocarburos inferiores fluye hasta un refrigerador 19 mediante la tubería 18. El producto de reacción enfriado fluye hacia fuera mediante la tubería 20, después se obtiene un producto que reúne los requisitos.

Puesto que se usa un catalizador de hidrofinado especial, la desmercaptanización del proceso proporcionado de acuerdo con la presente invención puede realizarse inesperadamente a más baja temperatura (150~200°C), es más, a una temperatura de reacción tan baja el contenido de azufre de mercaptano del producto es relativamente bajo. Especialmente, dicha desmercaptanización del proceso proporcionado de acuerdo con la presente invención puede realizarse inesperadamente en condiciones de baja temperatura y una proporción en volumen H/aceite muy baja (5~30), es más, se ha conseguido un excelente resultado de hidrodeshmercaptanización. Por ejemplo, de acuerdo con el proceso de la presente invención, la hidrodeshmercaptanización de queroseno de aviación que tiene un contenido total de azufre de 2170 ppm, contenido de azufre de mercaptano de 128 ppm, valor de ácido de 0,039 mg de KOH/g se realiza en condiciones de temperatura de reacción de 160~200°C y una proporción en volumen H/aceite de 5~30, el contenido total de azufre, contenido de azufre de mercaptano y valor de ácido disminuyen a menos de 2000 ppm, menos de 20 ppm, y 0,01 mg de KOH/g respectivamente en el producto obtenido, y el producto cumple los requisitos de calidad para queroseno de aviación N° 3. Pero, con el catalizador de la técnica anterior, la desmercaptanización de la misma muestra se realiza en condiciones de temperatura tan baja y una proporción en volumen H₂/aceite tan baja, que al menos uno de los índices de contenido total de azufre, contenido de azufre de mercaptano y valor de ácido de los productos no consigue cumplir con los requisitos para la activación de queroseno de aviación N° 3.

Puesto que el proceso de desmercaptanización de una materia prima de acuerdo con la presente invención puede realizarse a una proporción en volumen H/aceite muy baja, si se usa el esquema de flujo en la Fig. 1, la cantidad de hidrógeno circulante puede ser significativamente menor que la de los procesos de la técnica anterior, por tanto puede usarse un compresor para hidrógeno circulante más pequeño. Si se usa el esquema de flujo mostrado en la Fig. 2, se puede suprimir el sistema de hidrógeno circulante, de modo que la inversión en aparatos puede reducirse enormemente, puesto que la proporción en volumen H/aceite puede ser menor, puede usarse incluso el proceso de paso único de hidrógeno, la cantidad de hidrógeno circulante puede ser significativamente menor que la de los procesos previos, y se puede ahorrar una gran cantidad de hidrógeno, en comparación con el proceso de paso único de hidrógeno en la técnica anterior. Sorprendentemente, el esquema de flujo mostrado en la Fig.3 puede usarse de acuerdo con la presente invención, esto es lo que no se puede hacer mediante ninguna de las técnicas anteriores. Esto es porque en la técnica anterior la proporción en volumen H/aceite es mayor para reducir la carga del separador 16, y por consiguiente el separador 9 es indispensable. Por lo tanto, el proceso de acuerdo con la invención tiene ventajas incomparables sobre las técnicas anteriores.

Puesto que dicho proceso de desmercaptanización proporcionado de acuerdo con la presente invención puede realizarse a baja temperatura, donde dicho proceso de hidrodeshmercaptanización se usa en combinación con un craqueo catalítico y destilación atmosférica de crudo o craqueo térmico de aceites pesados realizados de acuerdo con los esquemas de flujo mostrados en la Fig.4 o la Fig. 5, la etapa de enfriado y los aparatos requeridos para los productos de craqueo catalítico y destilación atmosférica de crudo o craqueo térmico de aceites pesados no solo se pueden ahorrar sino sus productos pueden introducirse directamente o a través de una sencilla unidad de intercambio de calor en el aparato de desmercaptanización, de modo que el consumo de energía disminuye, además, las etapas de

almacenado y los aparatos para el almacenamiento correspondientes también pueden ahorrarse, por tanto disminuye la inversión en aparatos, finalmente el coste del producto que reúne los requisitos puede reducirse bruscamente.

La presión para dicha hidrodesmercaptanización en el proceso proporcionado de acuerdo con la presente invención no es mayor de 1,5 MPa, preferiblemente 0,3~0,7 MPa, en una temperatura de reacción y proporción en volumen H/aceite tan bajos, incluso se puede usar una presión baja, y la inversión en equipos requerida es muy baja, el coste de inversión puede reducirse al nivel para un proceso de hidrogenación sin presencia de hidrógeno.

El contenido de metal del catalizador para hidrodesmercaptanización usado en el proceso de acuerdo con la invención es mucho mas bajo que el de los catalizadores usados en la técnica anterior, pero la actividad a baja temperatura de los catalizadores para hidrodesmercaptanización usados en el proceso de acuerdo con la presente invención es obviamente superior al del catalizador usado en la técnica anterior, esta es una importante ventaja de la presente invención. Por ejemplo, de acuerdo con la presente invención, usando un catalizador que comprende 0,05~0,25% en peso de óxido de cobalto, 2,05~3,51% en peso de óxido de níquel, 6,06~8,50% en peso de óxido de tungsteno u óxido de molibdeno, la hidrodesmercaptanización de un queroseno de aviación con un intervalo de destilación de 161~220°C que tiene un contenido total de azufre de 2170 ppm, contenido de azufre de mercaptano de 128 ppm, valor de ácido de 0,039 mg de KOH/g se realiza en las condiciones de temperatura de reacción 180°C y 200°C respectivamente, presión parcial de hidrógeno de 0,7 MPa, LHSV de 4,0 h⁻¹ y proporción en volumen H/aceite de 5~30, los contenidos de azufre de mercaptano de los productos son menos de 16 ppm, y los valores ácido son menos de 0,009 mg de KOH/g, todos satisfacen los requisitos de calidad para queroseno de aviación N° 3: el contenido de azufre de mercaptano del producto menor de 20 ppm, y el valor de ácido menos de 0,015 mg de KOH/g. Especialmente, los catalizadores preparados por el método de post-impregnación de cobalto tienen actividad a baja temperatura mucho más alta, además, los catalizadores preparados por el método de post-impregnación de cobalto y que comprenden un promotor que contiene magnesio, fósforo o flúor al mismo tiempo muestran la mayor actividad a baja temperatura.

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1 es el primer esquema de flujo de acuerdo con la presente invención;

Fig. 2 es el segundo esquema de flujo de acuerdo con la presente invención;

Fig. 3 es el tercer esquema de flujo de acuerdo con la presente invención;

Fig. 4 es el cuarto esquema de flujo de acuerdo con la presente invención;

Fig. 5 es el quinto esquema de flujo de acuerdo con la presente invención;

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque sin limitarse a los mismos.

Ejemplo 1

La preparación del vehículo del catalizador de hidrofinado usado en el proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante este ejemplo.

Se añadieron 5000 g de hidróxido de aluminio en polvo A (con un contenido sólido del 70% en peso, un contenido de pseudo-boehmita del 85% en peso, disponible del Shandong Aluminum Factor) con la cantidad adecuada de adyuvantes de extrusión y agua, y después la mezcla resultante se extruyó en barras trilobulares de diámetro limitado de 1,6 mm. Las barras resultantes se secaron a 120°C durante 2 horas y se calcinaron a 600°C durante 4 horas. Las barras se cortaron en 2~3 mm de longitud para dar el vehículo Z₁. El área superficial específica y el volumen de poro del vehículo Z₁ se muestran en la Tabla 2. Dicho área superficial específica y volumen de poro se midieron mediante el método BET de adsorción de nitrógeno a baja temperatura (el mismo de ahora en adelante).

Ejemplo 2

Mediante este ejemplo se ilustra la preparación del vehículo catalizador de hidrofinado usado en el proceso de acuerdo con la presente invención.

Se mezclaron minuciosamente 500 g de polvo A de hidróxido de aluminio como el usado en el Ejemplo 1 (con un contenido sólido del 70% en peso, un contenido de pseudo-boehmita del 85% en peso, disponible de Shandong Aluminium Factory) y 500 g del polvo B de hidróxido de aluminio (con un contenido sólido del 70% en peso, un contenido de pseudo-boehmita del 70% en peso, disponible de Catalyst Factory of Changling Refinery), y se les añadió una pequeña cantidad de ayudantes de extrusión y agua, después se extruyó en barras trilobulares de diámetro circular limitado de 1,6 mm, y después las barras resultantes se secaron a 120°C durante 2 horas y se calcinaron a 600°C durante 4 horas. Las barras resultantes se cortaron en 2~3 mm de longitud para dar un vehículo Z₂. El área superficial específica y el volumen de poro del vehículo Z₂ se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos 3~5

La preparación del vehículo catalizador que contiene un componente promotor usado en el proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

A 49,0 g de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se les añadió agua desionizada para preparar una solución acuosa de nitrato de magnesio de 325 ml, el vehículo Z_1 de 500 g se impregnó con la solución preparada de nitrato de magnesio, después se secaron a 120°C durante 2 horas, se calcinó a 550°C durante 4 horas, y se obtuvo un vehículo Z_3 que contenía magnesio.

Por los mismos procedimientos, se tomaron respectivamente 37,5 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 75 ml de ácido fosfórico (con una concentración del 85,6% en peso) y se les añadió agua por separado para preparar una solución acuosa de fluoruro de amonio de 325 ml y una solución acuosa de ácido fosfórico de 330 ml respectivamente. Las dos partes del vehículo Z_1 de 500 g se impregnaron por separado con la solución de fluoruro de amonio y la solución de ácido fosfórico, después se secaron a 120°C durante 2 horas y se calcinaron a 550°C durante 4 horas para dar un vehículo Z_4 que contenía flúor y un vehículo Z_5 que contenía fósforo respectivamente. Los contenidos de promotor (calculados como elemento) y las áreas superficiales específicas y volúmenes de poro de los vehículos $Z_3 \sim Z_5$ se muestran en la Tabla 2. El contenido de fósforo, magnesio y flúor se midió mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X.

TABLA 2

Nº de ejemplo	1	2	3	4	5
Nº de vehículo	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
Tipo de promotor	/	/	Mg	F	P
Contenido de promotor, % en peso	0	0	0,93	3,5	2,0
Área superficial específica, m^2/g	278	283	275	270	272
Volumen de poro, ml/g	0,40	0,45	0,38	0,37	0,38

Ejemplos 6~12

El catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención y la preparación del mismo.

(1). Una cantidad dada de nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] y molibdato de amonio [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] o una solución acuosa de metatungstato de amonio (denominada de forma abreviada como la solución AMT con una concentración de 77,6 g de $\text{WO}_3/100$ ml de sol.) se pesaron respectivamente, y se mezclaron, después se les añadió agua desionizada para preparar 96 ml de solución acuosa que contenía nitrato de níquel y molibdato de amonio o metatungstato de amonio. Se impregnaron respectivamente 150 g de cada vehículo Z_1 a Z_5 con la solución preparada anterior durante 4 horas, después se secaron a 120°C durante 2 horas y se calcinaron a 450°C durante 4 horas, por separado. Las cantidades de las diversas sustancias usadas se muestran en la Tabla 3.

(2). Se tomaron varias partes de nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] en una cantidad dada, y se les añadió respectivamente agua desionizada para preparar soluciones acuosas de nitrato de cobalto de 94 ml cada una, los productos obtenidos de la etapa (1) se impregnaron por separado con la solución acuosa de nitrato de cobalto, después se calcinaron a 180~230°C durante 3 horas respectivamente, de este modo se obtuvieron los catalizadores $C_1 \sim C_7$ de acuerdo con la presente invención. La cantidad de nitrato de cobalto usado, la temperatura de calcinación y los contenidos de diversos componentes en los catalizadores $C_1 \sim C_7$ se muestran en la Tabla 3, entre ellos, los contenidos de cobalto, níquel, molibdeno, tungsteno, magnesio, flúor, y fósforo se analizaron por espectrometría fluorescente de rayos X.

ES 2 267 209 T3

TABLA 3

5	Nº de Ejemplo	6	7	8	9	10	11	12
	Nº de Catalizador	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
	Nº de Vehículo	Z ₁	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₁
10	Preparación de catalizador							
	Cantidad de Nitrato de níquel usada, g	15,60	13,25	15,90	17,80	16,50	16,60	23,40
15	Cantidad de molibdato de amonio usada, g			20,50				
20	Cantidad de solución AMT usada, ml	16,40	13,50		13,00	16,70	16,50	18,70
	Cantidad de nitrato de cobalto usada, g	0,40	0,65	0,95	0,98	1,58	1,15	0,69
25	Temperatura de calcinación, °C	180	200	230	200	210	180	230
	Análisis del catalizador:							
	CoO, % en peso	0,05	0,10	0,15	0,16	0,25	0,18	0,10
30	NiO, % en peso	2,40	2,05	3,25	2,79	2,50	2,57	3,51
	WO ₃ , % en peso	7,65	6,34		6,06	7,68	7,63	8,50
35	MoO ₃ , % en peso			7,38				
	Proporción atómica de Ni+Co/Ni+Co+W o Mo	0,50	0,51	0,46	0,60	0,53	0,53	0,56
40	Promotor:							
	Tipo				Mg	F	P	
45	Contenido, % en peso				0,76	2,67	1,53	

Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo comparativo se usa para ilustrar un catalizador de referencia y la preparación del mismo.

50

Se pesaron 24,25 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O], se tomaron 18,80 ml de dicha solución AMT usada en los ejemplos 6~12, y se mezclaron y se les añadió agua desionizada para preparar 94 ml de solución acuosa que contenía nitrato de níquel y metatungstato de amonio. Se impregnaron 150 g del vehículo Z₁ con la solución preparada anteriormente durante 4 horas, después se secaron a 120°C durante 2 horas y se calcinaron a 450°C durante 4 horas. Se obtuvo un catalizador de referencia numerado como C₈. El catalizador C₈ comprende 3,62% en peso de óxido de níquel, 8,53% en peso de óxido de tungsteno y tiene una proporción atómica de níquel a níquel más tungsteno de 0,56.

55

Ejemplo 13

60

El catalizador de hidrofinado usado en el proceso de acuerdo con la invención y la preparación del mismo.

65

Este catalizador se preparó de acuerdo con las cantidades de diversas sustancias usadas y los procedimientos como en el Ejemplo 9, excepto que el vehículo de alúmina se co-impregnó con 95 ml de una solución acuosa mezclada que contenía nitrato de níquel, nitrato de cobalto y la solución AMT, después se calcinó a 450°C durante 4 horas, se obtuvo un catalizador numerado como C₉. El catalizador C₉ comprendía 0,16% en peso de óxido de cobalto, 2,79% en peso de óxido de níquel, 6,06% en peso de óxido de tungsteno, y 0,76% en peso de magnesio, en una proporción atómica de níquel y cobalto a níquel, cobalto y tungsteno de 0,60.

ES 2 267 209 T3

Ejemplos 14~21

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

5 La desmercaptanización y desacidificación de queroseno de aviación N° 1 con un intervalo de destilación de 161~220°C mostrado en la Tabla 4 en forma de materia prima se realizaron con los catalizadores C₁~C₇ y C₉ respectivamente. Las reacciones se realizaron en un aparato de hidrogenación con una carga de 50 ml de catalizador en las condiciones de reacción de una temperatura de reacción de 180°C, una presión parcial de hidrógeno de 0,7 MPa, un LHSV de 4,0 h⁻¹ y una proporción en volumen de H/aceite de 25. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la Tabla 6. Entre ellos, el contenido de azufre se midió por el método microcolumemétrico (SH/T 0253-9), el contenido de mercaptano se midió por valoración potenciométrica, el valor de ácido se analizó por el método de SH/T 0163-92 y la saturación cromática se midió por el método GB 6540-86 (el mismo en lo sucesivo en este documento).

15 Ejemplos comparables 2~6

Los siguientes ejemplos comparativos se usan para ilustrar los métodos de la hidrodesmercaptanización y desacidificación cuando se usan catalizadores de referencia.

20 La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron de acuerdo con el mismo procedimiento que el de los Ejemplos 14~21, excepto que el catalizador usado fue el catalizador de referencia C₈, un catalizador de marca comercial CH-17 (disponible de la Catalyst Factory de la Changlin Refinery), un catalizador de marca comercial CH-18 (disponible de la Catalyst Factory de la Changlin Refinery), un catalizador D preparado en el Ejemplo 7 del documento CN 1.169.337 A (que presentó la actividad más alta *en la solicitud de patente*) y un catalizador desactivado CH-18 descargado de una unidad de reformado por pre-hidrogenación (dicha unidad de reformado por pre-hidrogenación se hizo funcionar a una temperatura de reacción de 300°C y a una presión de reacción de 2 MPa). Los catalizadores CH-17, CH-18, D y el catalizador CH-18 desactivado se numeraron respectiva y secuencialmente como C₁₀, C₁₁, C₁₂ y C₁₃. Sus composiciones, proporciones atómicas, áreas superficiales específicas y volúmenes de poro se muestran en la Tabla 5, y las propiedades de sus productos de reacción se muestran en la Tabla 7.

TABLA 4

Nombre de la materia prima	Queroseno para aviación	Queroseno para aviación	Queroseno para aviación	Queroseno para aviación
N° de materia prima	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
D ₄ ²⁰ , g/cm ³	0,7916	0,7864	0,7818	0,7990
Contenido de azufre, ppm	2170	1470	1490	250
Azufre de mercaptano, ppm	128	105	114	37
Valor de ácido, mg de KOH/g	0,039	0.031	0,031	0,029
N° de Saturación cromática	19	20	22	18
Intervalo de destilación, °C				
p.e. inicial	161	162	162	147
10%	173	171	171	163
50%	186	184	185	187
90%	207	209	211	225
Punto seco	220	228	220	242

ES 2 267 209 T3

TABLA 5

Nº de catalizador	superficie específica m ² /g	volumen de poro ml/g	composición de metal % en peso	Proporción atómica Ni(Co) a Ni(Co,), W(Mo)
C ₁₀	230	0,40	NiO:6,5 MO ₃ :19,5 K:0,49	0,39
C ₁₁	174	0,31	CoO:0,05 NiO:2,40 WO ₃ :20,0 Mg:0,08	0,27
C ₁₂	170	0,30	CoO:0,09 NiO:2,50 WO ₃ :22,6 Mg:1,0	0,26
C ₁₃	160	0,28	CoO:0,04 NiO:2,10 WO ₃ :19,5 Mg:0,53	0,26

TABLA 6

Nº de Ejemplo	14	15	16	17	18	19	20	21
Nº de catalizador	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C9
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	13	12	12	9	8	9	13	16
Contenido total de azufre del producto, ppm	1985	1978	1979	1977	1978	1981	1990	1995
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
Nº de Saturación cromática	27	27	27	27	27	27	27	27

TABLA 7

Nº de Ejemplo	Comp. Exp. 2	Comp. Exp. 3	Comp. Exp. 4	Comp. Exp. 5	Comp. Exp. 6
Nº de catalizador	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	38	31	29	28	35
Contenido total de azufre del producto, ppm	2100	2062	2048	2043	2068
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0,025	0,019	0,018	0,017	0,019
Nº de Saturación cromática	27	27	27	27	27

Ejemplos 22~29

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron de acuerdo con los mismos procedimientos que los de los Ejemplos 14~21, excepto por la temperatura de reacción de 200°C. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la Tabla 8.

ES 2 267 209 T3

Ejemplos comparativos 7~11

Los siguientes ejemplos comparativos se usan para ilustrar los métodos de hidrodesmercaptanización y desacidificación usando los catalizadores de referencia.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron de acuerdo con los mismos procedimientos que los de los ejemplos 22~29, excepto que los catalizadores usados fueron los catalizadores de referencia C₈, C₁₀, C₁₁, C₁₂ y C₁₃. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la Tabla 9.

TABLA 8

Nº de Ejemplo	22	23	24	25	26	27	28	29
Nº de catalizador	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	10	10	11	6	6	6	11	15
Contenido total de azufre del producto, ppm	1965	1968	1970	1963	1964	1962	1973	1980
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
Nº de Saturación cromática	28	28	28	28	28	28	28	28

TABLA 9

Nº de Ejemplo	Comp. Exp. 7	Comp. Exp. 8	Comp. Exp. 9	Comp. Exp. 10	Comp. Exp. 11
Nº de catalizador	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	28	25	24	23	25
Contenido total de azufre del producto, ppm	2059	2023	2020	2020	2020
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0	0	0
Nº de Saturación cromática	27	27	27	27	27

Ejemplos 30~37

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron de acuerdo con los mismos procedimientos que los de los Ejemplos 14~21, excepto por la temperatura de reacción de 220°C. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la Tabla 10.

TABLA 10

Nº de Ejemplo	30	31	32	33	34	35	36	37
Nº de catalizador	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	8	8	8	4	4	4	8	9
Contenido total de azufre del producto, ppm	1959	1961	1960	1953	1950	1950	1957	1968
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
Nº de Saturación cromática	28	28	28	28	28	28	28	28

ES 2 267 209 T3

Ejemplos comparativos 12~16

Los siguientes ejemplos comparativos se usan para ilustrar los procesos de hidrodeshmercaptanización y desacidificación usando los catalizadores de referencia.

La hidrodeshmercaptanización y desacidificación se realizaron de acuerdo con los mismos procedimientos que los de los ejemplos 30~37, excepto que los catalizadores usados fueron los catalizadores de referencia C₈, C₁₀, C₁₁, C₁₂ y C₁₃. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11

Nº de Ejemplo	Comp. Exp. 12	Comp. Exp. 13	Comp. Exp. 14	Comp. Exp. 15	Comp. Exp. 16
Nº de catalizador	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	13	9	8	8	9
Contenido total de azufre del producto, ppm	2033	2010	2008	2005	2020
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0	0	0
Nº de Saturación cromática	27	28	28	28	27

Puede observarse a partir de los resultados mostrados en las Tablas 6~11 que: (1) Cuando las reacciones se realizaron a 220°C en las mismas u otras condiciones del proceso, con el proceso de acuerdo con la presente invención, los contenidos de mercaptano y los valores de ácido de los productos estuvieron en niveles comparables a los de los catalizadores de referencia, y los productos satisfacían los requisitos de calidad para el combustible de reactor Nº 3 (los contenidos de azufre de mercaptano en los productos no superiores a 20 ppm, los valores de ácido no superiores a 0,015 mg de KOH/g, y los contenidos totales de azufre no superiores a 2000 ppm), mientras que el color de los productos mejoró de forma obvia. Pero con los catalizadores de referencia, los contenidos totales de azufre de los productos fueron ligeramente superiores. (2). Cuando las reacciones se realizaron a 180°C y 220°C y en las mismas otras condiciones con el proceso de acuerdo con la presente invención, los productos obtenidos satisfacían los requisitos de calidad para el combustible de reactor Nº 3, mientras que el color de los productos mejoró de forma obvia. Los contenidos de azufre de mercaptano y los valores de ácido de los productos fueron obviamente más bajos que los obtenidos mediante los procesos usando los catalizadores de referencia. Cuando se usaron los catalizadores de referencia, al menos uno de los índices de contenido de mercaptano, valor de ácido y contenido de azufre en sus productos no estaba en conformidad con los requisitos de calidad para el combustible de reactor Nº 3. (3). Cuando se realizó la desmercaptanización de la materia prima con el proceso de acuerdo con la presente invención, el contenido de azufre de mercaptano de los productos aumenta muy lentamente con la disminución de la temperatura, pero con los catalizadores de referencia, el contenido de azufre de mercaptano de los productos aumentó de forma muy obvia. Los resultados anteriormente mencionados muestran que el proceso de acuerdo con la presente invención puede realizarse a temperatura mucho más baja, ninguna de las técnicas existentes en la técnica puede igualar al proceso de la invención en este punto.

Ejemplos 38~40

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

La hidrodeshmercaptanización y desacidificación se realizaron con la misma materia prima de aceite y procedimientos que el Ejemplo 22, excepto por, solamente, diferentes presiones de reacción y proporciones de volumen de H/aceite. Las propiedades de los productos de reacción obtenidos a diferentes presiones y a una proporción en volumen de H/aceite de 30 se muestran en la Tabla 12.

TABLA 12

Nº de Ejemplo	38	39	40
Presión de reacción, MPa	0,3	0,7	1,5
Proporción de volumen H-Aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	7	9	13
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0

ES 2 267 209 T3

Ejemplos 41~43

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron con las mismas materias primas y procedimientos que el Ejemplo 22, excepto por velocidades espaciales y proporciones de volumen de H/aceite diferentes. Las propiedades de los productos de reacción obtenidos a una proporción en volumen de H/aceite de 30 y con diferentes velocidades espaciales se muestran en la tabla 13.

TABLA 13

Nº de Ejemplo	41	42	43
LHSV, h ⁻¹	2	4	6
Proporción de volumen de H/aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	7	9	8
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0

Ejemplos 44~47

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron con las mismas materias primas y procedimientos que el Ejemplo 22, excepto por, solamente, diferentes proporciones de H/aceite. Las propiedades de los productos de reacción obtenidos a diferentes proporciones de H/aceite se muestran en la Tabla 14.

TABLA 14

Nº de ejemplo	44	45	46	47
Proporción de volumen H/aceite	5	10	15	20
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	17	15	13	11
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0,009	0,008	0	0

Ejemplos 48~50

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron con las mismas materias primas y procedimientos que el Ejemplo 22, excepto por, solamente, diferentes fuentes de hidrógeno y proporciones de H/aceite. Las propiedades de los productos obtenidos con diferentes fuentes de hidrógeno a proporción de H/aceite de 30 se muestran en la tabla 15.

TABLA 15

Nº de Ejemplo	48	49	50
Fuente de hidrógeno	H ₂ S que contiene el 0,5% en peso de H ₂	H ₂ S que contiene el 1,5% en peso de H ₂	H ₂ S que contiene el 25% en peso de H ₂
Proporción volumen H/aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	8	9	9
Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0

ES 2 267 209 T3

Ejemplos 51~52

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

- 5 La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron de acuerdo con los mismos procedimientos del Ejemplo 22, excepto por diferentes temperaturas de reacción. Las propiedades de los productos de reacción obtenidos a diferentes temperaturas de reacción se muestran en la Tabla 16.

TABLA 16

10	Nº de Ejemplo	51	52
	Temperatura de reacción, °C	160	170
15	Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	14	13
	Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0

- 20 Puede observarse a partir de los resultados mostrados en las Tablas 12~16 que: (1). Cuando el proceso de acuerdo con la invención se realizó incluso en condiciones de hidrogenación muy moderada (la temperatura de reacción por debajo de 200°C, incluso a 160°C y la proporción de H/aceite no superior a 30), los contenidos de azufre de mercaptano, y los valores de ácido de los productos de reacción satisfacen los criterios de calidad para combustible de reactor Nº 3.
- 25 (2). Cuando se realizaron la hidrodesmercaptanización y desacidificación de acuerdo con los procesos de la presente invención a temperatura de reacción por debajo de 200°C, la variación del contenido de azufre de mercaptano del producto con la temperatura de reacción no fue muy grande. En referencia a los resultados mostrados en las Tablas 6~11, puede descubrirse que aunque los catalizadores de la técnica anterior se usaron a alta temperatura, sus efectos de desmercaptanización estuvieron en pie de igualdad con los del proceso de acuerdo con la presente invención,
- 30 pero, cuando se usan a una temperatura de reacción por debajo de 200°C, los contenidos de azufre de mercaptano de sus productos de reacción aumentaron significativamente con la caída de la temperatura de reacción y no pudieron satisfacer los requisitos de calidad para combustible de reactor Nº 3.

Ejemplos 53~55

- 35 El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

- La hidrodesmercaptanización y desacidificación de las materias primas se realizaron de acuerdo con los mismos procedimientos del Ejemplo 22, excepto, excepto que se usaron como materia prima de aceite querosenos para aviación Nº 2, 3 y 4 que tenían intervalos de destilación diferentes de 162~228°C, 162~220°C y 147~242°C respectivamente como se muestra en la Tabla 4, y también diferentes condiciones de reacción. Las condiciones de reacción y propiedades de los productos de reacción se muestran en la Tabla 17.

TABLA 17

45	Nº de Ejemplo	53	54	55
	Nº de Materia prima	2	3	4
50	Presión de reacción, MPa	0,7	0,7	0,7
	Temperatura de reacción °C	180	180	180
55	LHSV, h ⁻¹	6,0	4,0	4,0
	Proporción de volumen H/Aceite	30	30	30
	Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	12	8	4
60	Valor de ácido del producto, mg de KOH/g	0	0	0

- 65 Puede observarse a partir de los resultados mostrados en la Tabla 17 que el proceso de acuerdo con la presente invención tiene una amplia adaptabilidad y flexibilidad a diferentes productos oleosos.

ES 2 267 209 T3

Ejemplo 56

El siguiente ejemplo ilustra la estabilidad del proceso de hidrodesmercaptanización de acuerdo con la presente invención.

En un aparato de hidrogenación de 100 ml, con 100 ml de la carga de catalizador, se realizaron la hidrodesmercaptanización y desacidificación usando queroseno de aviación N° 1 con un intervalo de destilación de 161~220°C como materia prima y se usó el catalizador C₁. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de reacción 240°C, presión parcial de hidrógeno de 0,7 MPa, LHSV 4,0 h⁻¹ y proporción en volumen H/aceite 30. Las variaciones de los contenidos de azufre de mercaptano y los valores de ácido de los productos con tiempo de reacción se muestran en la Tabla 18. Las muestras se tomaron mientras la reacción continuaba en la quingentésima, milésima y dosmilésima hora respectivamente para análisis de las propiedades relevantes. Los resultados se muestran en la Tabla 19. El ensayo se terminó cuando la reacción llegó a la hora dosmilésimasexta, después el catalizador se retiró por vertido cuidadosamente del reactor y se dividió en tres partes iguales de acuerdo con la posición del lecho del catalizador en forma de capas superior, media e menor en el reactor. Se tomaron respectivamente 3 g del catalizador de cada una de las capas superior, media e menor para análisis del depósito de carbono sobre el catalizador con un medidor CS-344 de determinación por infrarrojos de carbono y azufre. Los resultados se muestran en la Tabla 22.

Ejemplo 57

El siguiente Ejemplo muestra la estabilidad del proceso de hidrodesmercaptanización de acuerdo con la presente invención.

La hidrodesmercaptanización y desacidificación se realizaron con las mismas materias primas y procedimientos que en el Ejemplo 56, excepto por una temperatura de reacción de 180°C. La variación del contenido de azufre de mercaptano y del valor de ácido del producto con el tiempo de reacción se muestran en la Tabla 20. Las muestras se tomaron mientras la reacción continuaba en las horas quingentésima, milésima y dosmilésima para el análisis de las propiedades relevantes. Los resultados se muestran en la Tabla 21. El análisis del depósito de carbono en los catalizadores se realizó con el mismo método que en el Ejemplo 55, los resultados se muestran en la Tabla 22.

TABLA 18

Tiempo de reacción, horas	Contenido de azufre de mercaptano del aceite formado, ppm	Valor de ácido del aceite formado, mg de KOH/g
175	3	0
366	5	0
558	4	0
840	7	0
1034	6	0
1337	7	0
1673	5	0
1961	5	0
2006	5	0

ES 2 267 209 T3

TABLA 19

Artículo	Patrón de Calidad GB6537-94	Materia prima de Aceite N° 1	Tiempo de reacción horas		
			500	1000	2000
N° de Saturación Cromática	Informado	19	26	27	27
Valor de ácido, mg de KOH/g	>0,015	0,039	0	0	0
Azufre total, % en peso	>0,20	0,217	0,188	0,180	0,168
Contenido de azufre de mercaptano, ppm	>20	128	5	7	5
Prueba doctor	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
Prueba de la corrosión de la tira de plata, (50°C, 4 h), Calidad	>1	0	0	0	0
Prueba de la corrosión de la tira de cobre, (100°C, 4 h), Calidad	>1	1a	1a	1a	1a
Intervalo de destilación, °C					
Inicial	Informado	161	160	160	159
10%	>205	173	173	172	172
50%	>232	186	186	187	186
90%	Informado	207	205	205	204
Punto seco	>300	220	220	221	220

TABLA 20

Tiempo de reacción, horas	Azufre mercaptano del aceite formado, ppm	Valor de ácido del aceite formado, mg de KOH/g
128	12	0
246	13	0
300	11	0
508	12	0
705	11	0
1506	11	0
1750	11	0
2006	11	0

ES 2 267 209 T3

TABLA 21

Artículo	Patrón de Calidad GB6537-94	Materia prima de Aceite N° 1	Tiempo de reacción horas		
			500	1000	2000
N° de Saturación Cromática	Informado	19	26	27	27
Valor de ácido, mg de KOH/g	>0,015	0,039	0	0	0
Azufre total, % en peso	>0,20	0,217	0,185	0,183	0,175
Contenido de azufre de mercaptano, ppm	>20	128	13	11	11
Prueba doctor	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
Prueba de la corrosión de la tira de plata, (50°C, 4 h), Calidad	>1	0	0	0	0
Prueba de la corrosión de la tira de cobre, (100°C, 4 h), Calidad	>1	1a	1a	1a	1a
Intervalo de destilación, °C					
Inicial	Informado	161	160	160	161
10%	>205	173	173	172	172
50%	>232	186	186	185	186
90%	Informado	207	205	206	206
Punto seco	>300	220	220	220	221

TABLA 22

Posición del catalizador en el reactor	Superior	Intermedia	Inferior	Media
Cantidad de depósito de carbono en el catalizador del Ejemplo 56, % en peso	6,58	5,87	5,03	5,83
Cantidad de depósito de carbono en el catalizador del Ejemplo 57, % en peso	6,15	5,63	4,87	5,55

Los resultados mostrados en las Tablas 18 a 22, muestran que el proceso proporcionado de acuerdo con la presente invención tiene una estabilidad excelente. Más inesperadamente, la estabilidad de la actividad de desmercaptanización del proceso de acuerdo con la invención es también muy alta en las condiciones de baja temperatura y baja proporción en volumen de H/aceite. Además, se puede observar a partir del análisis del depósito de carbono sobre el catalizador, que el proceso proporcionado de acuerdo con la invención puede hacerse funcionar a temperatura más baja durante un periodo de tiempo de funcionamiento más largo.

Ejemplo 58

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante el siguiente Ejemplo.

Se mezclaron un aceite de cera al vacío de un oleoducto, un aceite de cera de coquización ligera y un aceite de cera de coquización pesada para formar un aceite mixto que comprendía 80% en peso de aceite de cera al vacío, 16,1% en peso de aceite de cera de coquización ligera y 3,9% en peso de aceite de cera de coquización pesada. Las propiedades de dicho aceite mixto se enumeran en la Tabla 16. Siguiendo el esquema de flujo mostrado en la Fig. 4, dicho aceite mixto se mezcló de nuevo con un aceite reciclado (que tenía una proporción de reciclado de 1,47) de un aparato de craqueo catalítico, después se calentó a 390°C y se mezcló con una suspensión de aceite del fondo de una torre de fraccionamiento (en una cantidad del 10% en peso de materia prima reciente) por medio de pulverización con vapor

ES 2 267 209 T3

de agua que tenía una calidad de 10 kg/cm² de presión y 250°C de temperatura (en una proporción de peso materia prima/vapor de 100). Después de mezclarse, el material mezclado se introdujo en un reactor elevador, en que dicho material mezclado experimentó la reacción entrando en contacto con el catalizador de craqueo catalítico (disponible de la Zhoucun Catalyst Factory, denominado comercialmente Orbit-300, que comprendía los constituyentes activos de desaluminio Y de tierras raras y HY de tierras raras) del regenerador que tenía una temperatura de 550°C, y una proporción de catalizador/aceite de 5,9 y la temperatura de regeneración del catalizador era de 690°C. Después se separó el catalizador de los productos de reacción mediante un sedimentador, el producto de reacción aislado fluyó dentro de una torre de fraccionamiento desde el fondo (que tiene una presión de funcionamiento de 0,08 MPa, una temperatura de la parte superior de 120°C, y una temperatura del fondo de 374°C). El efluente de la parte superior de la torre de fraccionamiento se enfrió a 60°C, y se transfirió a un separador de aceite-gas, la nafta aislada y el gas enriquecido fluyeron en una torre de absorción desde la parte superior y la parte menor de la torre de absorción, respectivamente, donde el gas enriquecido se absorbió con la nafta en modo de flujo inverso en condiciones de 43°C y 125 MPa. La gasolina desoctanizada del fondo entró en una torre de rectificación para rectificado, la torre de rectificación se hizo funcionar en las condiciones de 1,1 MPa, una temperatura de la parte superior de 58°C, una proporción de reflujo de 2,5, una temperatura del fondo de 165°C y un nivel de líquido controlado al 60%. La gasolina de FCC del fondo de la torre se mezcló con hidrógeno en una proporción en volumen de H/aceite de 25, y se calentó a 180°C mediante un cambiador de calor, después entró en un reactor de hidrodesmercaptanización lleno con el catalizador C₁. En el reactor de hidrodesmercaptanización, la presión de reacción era de 0,51 MPa, LHSV era 4,0 h⁻¹. Después de la reacción, el producto fluyó hasta un separador de vapor, que funcionaba en condiciones de una temperatura de la parte superior de 18°C, una temperatura del fondo de 180°C, una presión de la torre de 0,5 MPa y sin líquido descargado fuera del reflujo superior del tanque debido a reflujo completo, y el gas no condensable del depurador se emitió fuera. Después de enfriado, el producto del fondo fue el producto de gasolina que reunía los requisitos en contenido de azufre de mercaptano. Los resultados del análisis de la gasolina FCC y la gasolina hidrodesmercaptanizada se muestran en la Tabla 23.

TABLA 23

Artículo	Materia Prima de Aceite de FCC	Gasolina de FCC	Gasolina hidrodesmercaptanizada
Densidad g/cm ³ (20°C)	0,9087	0,7203	0,7215
Carbono residual, % en peso	0,87	-	-
Viscosidad, m ² /s (80°C)	49,67	-	-
Intervalo de destilación			
Punto inicial	285	38	45
90%	498	195	193
Punto seco	-	204	203
Periodo de inducción, min	-	600	625
Goma real, mg/100 ml	-	0,25	0,07
R O N		92,2	88,9
M O N		81,0	78,0
Contenido total de azufre,	1,08% en peso	957 ppm	732 ppm
Contenido de nitrógeno,	0,25% en peso	23,3 ppm	2,0 ppm
Contenido de azufre de mercaptano, ppm	-	212 ppm	10
Prueba doctor	-	No reunía los requisitos	(-)
Valor de ácido, mg de KOH/g	-	0,045	0
Valor de bromo, g Br/100 g	-	43	38

ES 2 267 209 T3

Ejemplo 59

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante el siguiente Ejemplo.

El crudo árabe mixto, desalado y deshidratado (sus propiedades se observan en la Tabla 16) se calentó a 360°C en un horno de calentamiento atmosférico, después se introdujo en una torre de destilación atmosférica (a una presión de funcionamiento de 0,18 MPa), el aceite de primera línea secundaria atmosférica extraído fluyó hacia un separador de primera línea secundaria atmosférica (a una presión de funcionamiento de 0,24 MPa, temperatura del fondo de 230°C), donde el queroseno de aviación de la primera línea secundaria atmosférica se cortó a 160°C con un intervalo de destilación de 145~252°C. El queroseno de aviación de la primera línea secundaria atmosférica resultante, se mezcló con hidrógeno en una proporción en volumen H/aceite de 30, después se calentó a 180°C mediante un cambiador de calor, y después fluyó dentro de un reactor de hidrodesmercaptanización lleno de catalizador C1. El reactor se hizo funcionar en las condiciones de una presión de 0,65 MPa y a LHSV de 4,0 h-1. El producto de hidrogenación fluyó hacia un separador de vapor, que se hizo funcionar en las condiciones de una presión de 0,58 MPa, temperatura de la parte superior de 37°C, temperatura del fondo de 220°C y el reflujo completo de la parte superior con el líquido de la parte superior y el gas no condensable se expulsó por emisión. Después de enfriado, el producto del fondo de la torre era el producto que reunía los requisitos. Las propiedades del queroseno de aviación de la primera línea secundaria atmosférica y del queroseno de aviación hidrodesmercaptanizado se muestran en la Tabla 24.

TABLA 24

Artículo	Crudo árabe mixto	Queroseno de aviación de la primera línea secundaria atmosférica	Queroseno de aviación hidrodesmercaptanizado
Densidad, g/cm ³ (20°C)	0,8598	0,7835	0,7840
Contenido total de azufre, % en peso	2,15	0,18	0,125
Contenido de azufre de mercaptano, ppm	-	135	5
Contenido de nitrógeno, ppm	1128	4,0	6
Contenido de aromáticos, % en vol.	-	18,5	16,7
Valor de ácido, mg de KOH/g	-	0,056	0
Prueba doctor	-	No reunía los requisitos	(-)
Punto de ahumado, °C	-	23,5	25,0
Color, N°	-	19	27
Intervalo de destilación, °C	-		
Punto inicial	-	145	145
Punto seco	-	252	252

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de conversión de aceites de hidrocarburo que comprende al menos un proceso de hidrodesmercaptanización que comprende poner en contacto una materia prima que tiene un contenido total de azufre no superior al 0,35% en peso, un contenido de azufre de mercaptano superior a 20 ppm con un catalizador de hidrofinado en las condiciones del proceso de hidrodesmercaptanización y recuperar un producto que tiene un menor contenido de azufre de mercaptano, donde las condiciones de dicha hidrodesmercaptanización implican una proporción en volumen H/aceite no menor de 5, una temperatura en el intervalo de 149~315°C, una presión de reacción en el intervalo de 0,3~1,5 MPa, y un LHSV en el intervalo de 0,5~10 h⁻¹, y que dicho catalizador de hidrofinado comprende un óxido de tungsteno y/o un óxido de molibdeno, un óxido de níquel, y un óxido de cobalto sobre un vehículo de alúmina, en el que, en base al peso del catalizador, el contenido de dicho óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno es del 4% en peso a menos del 10% en peso, el contenido de óxido de níquel es 1~5% en peso, el contenido de óxido de cobalto es 0,01~1% en peso y la proporción del número total de átomos de níquel y cobalto con el de níquel, cobalto, tungsteno y/o molibdeno es 0,3~0,9.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido del óxido de níquel de dicho catalizador de hidrofinado es 2~4% en peso.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido del óxido de cobalto de dicho catalizador de hidrofinado es 0,02~0,5% en peso.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido del óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno de dicho catalizador de hidrofinado es 4,5~9% en peso.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha proporción del número total de átomos de níquel y cobalto con el de níquel, cobalto, tungsteno y/o molibdeno es 0,4~0,7.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho catalizador de hidrofinado comprende además un promotor seleccionado entre el grupo compuesto por los óxidos de magnesio, los compuestos que contienen óxidos de fósforo y flúor, el contenido de dicho promotor es 0,01~8% en peso, calculado como elemento.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el contenido de promotor de dicho catalizador de hidrofinado es 0,2~5% en peso.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho vehículo de alúmina es γ -alúmina, η -alúmina o una mezcla de los mismos.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho vehículo de alúmina es una γ -alúmina o una alúmina compuesta esencialmente por γ -alúmina.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción de dicha hidrodesmercaptanización está en el intervalo de 150~260°C.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la temperatura de reacción de dicha hidrodesmercaptanización está en el intervalo de 150~200°C.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción en volumen de H/aceite de dicha hidrodesmercaptanización está en el intervalo de 5~30.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrógeno usado en el proceso de hidrodesmercaptanización puede ser hidrógeno puro, también puede ser un hidrógeno que tiene una pureza superior al 50% en vol. y que contiene gases inertes, en el que el contenido de oxígeno no es superior a 5 ppm, el contenido de sulfuro de hidrógeno no superior del 2% en peso, y dichos gases inertes son los que no tienen efecto sobre la reacción de hidrodesmercaptanización.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dichos gases inertes son nitrógeno, argón y/o alcano gaseoso.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el valor de ácido de dichas materias primas de hidrodesmercaptanización no es menor de 0,015 mg de KOH/g.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que aguas arriba de dicho proceso de hidrodesmercaptanización puede comprender además un proceso para la preparación de dichas materias primas de hidrodesmercaptanización.
17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicho proceso para la preparación de las materias primas de hidrodesmercaptanización es un proceso de craqueo catalítico que comprende etapas de poner en contacto la

materia prima de craqueo catalítico con un catalizador de craqueo catalítico en condiciones de craqueo catalítico y separar la materia prima para el proceso de hidrodesmercaptanización.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho catalizador de craqueo catalítico es uno que
5 tiene zeolita-Y como un constituyente activo.

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicha materia prima de aceite de hidrodesmercaptanización es una gasolina de FCC.

20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicho proceso de preparación de dicha materia prima
10 de aceite de hidrodesmercaptanización es un proceso de destilación atmosférica de crudos que comprende destilar los crudos en condiciones de destilación atmosférica convencionales y separar la materia prima de aceite para el proceso de hidrodesmercaptanización.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicho proceso de preparación de dicha materia prima
15 de aceite de hidrodesmercaptanización es un proceso de craqueo térmico de aceites pesados que comprende craquear los aceites pesados en condiciones de craqueo térmico convencionales y separar la materia prima de aceite para el proceso de hidrodesmercaptanización.

22. El proceso de acuerdo con la reivindicación con la reivindicación 20 ó 21, en el que dicha materia prima de
20 aceite de hidrodesmercaptanización es un queroseno de la primera línea secundaria atmosférica.

23. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el método de preparación de dicho catalizador de hi-
drofinado comprende etapas de impregnar un vehículo de alúmina con una solución acuosa que contiene un compuesto
25 de molibdeno y/o tungsteno y un compuesto de níquel y una solución acuosa que contiene compuesto de cobalto, y calentar dicho vehículo de alúmina sobre el que se han impregnado molibdeno y/o tungsteno, níquel y cobalto, dicho proceso de impregnación del vehículo de alúmina con dicha solución acuosa que contiene el compuesto de cobalto y con dicha solución acuosa de los compuestos de molibdeno y/o tungsteno y el compuesto de níquel se realizan por separado, y el proceso de impregnación del vehículo de alúmina con dicha solución acuosa que contiene compuesto de
30 cobalto se realiza después de que el vehículo de alúmina se ha impregnado con dicha solución acuosa de los compuestos de molibdeno y/o tungsteno y compuesto de níquel y se ha calcinado, la temperatura de calcinación del vehículo de alúmina impregnado con la solución acuosa que contiene compuesto de cobalto es 50~300°C, y el tiempo para la calcinación es más de 1 hora.

24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicha temperatura de calcinación del vehículo de
35 alúmina impregnado con dicha solución acuosa que contiene compuesto de cobalto es 150~250°C, y dicho tiempo de calcinación es 2~4 horas.

25. El proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en el que las condiciones de proceso de dicha hidrodesmercap-
40 tanización implican una temperatura de reacción en el intervalo de 149~315°C, una presión de reacción en el intervalo de 0,3~1,5 MPa, y un LHSV en el intervalo de 0,5~10 h⁻¹.

26. El proceso de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la temperatura de reacción de dicha hidrodesmercap-
45 tanización es 150~260°C.

27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la temperatura de reacción de dicha hidrodesmercap-
tanización es 150~200°C.

28. El proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en el que la proporción en volumen de H/aceite de dicha
50 hidrodesmercaptanización es 5~30.

55

60

65

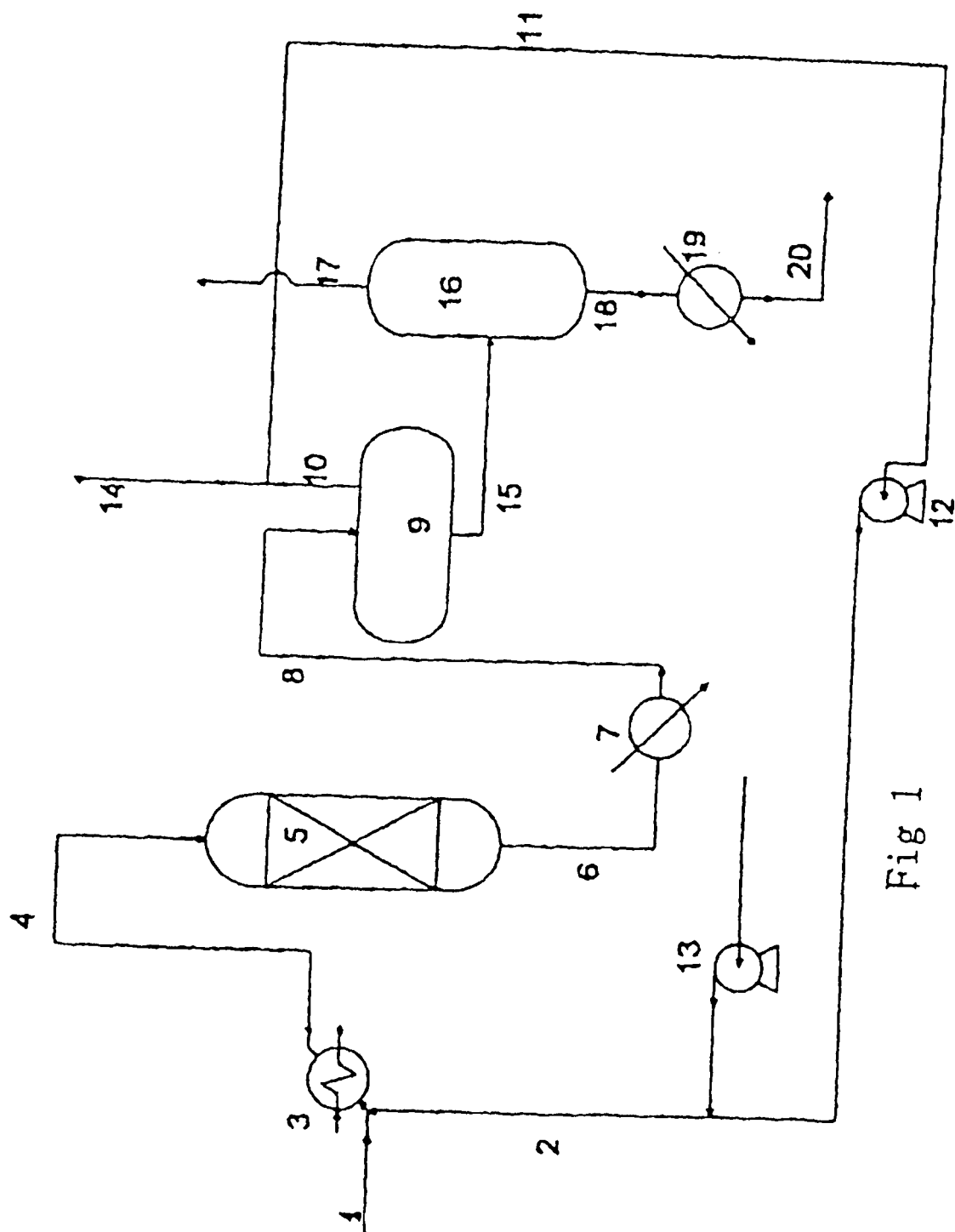


Fig 1

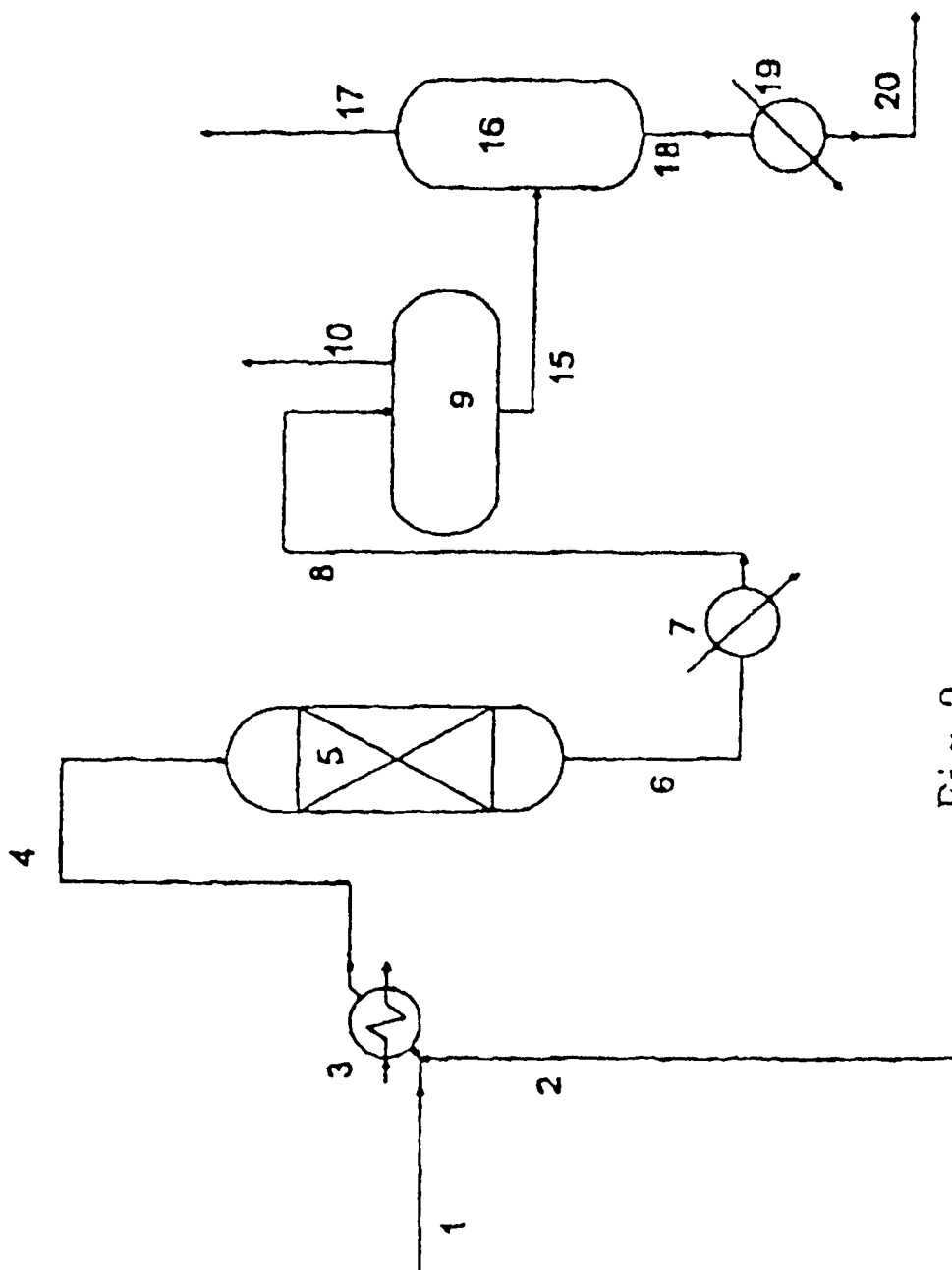


Fig 2

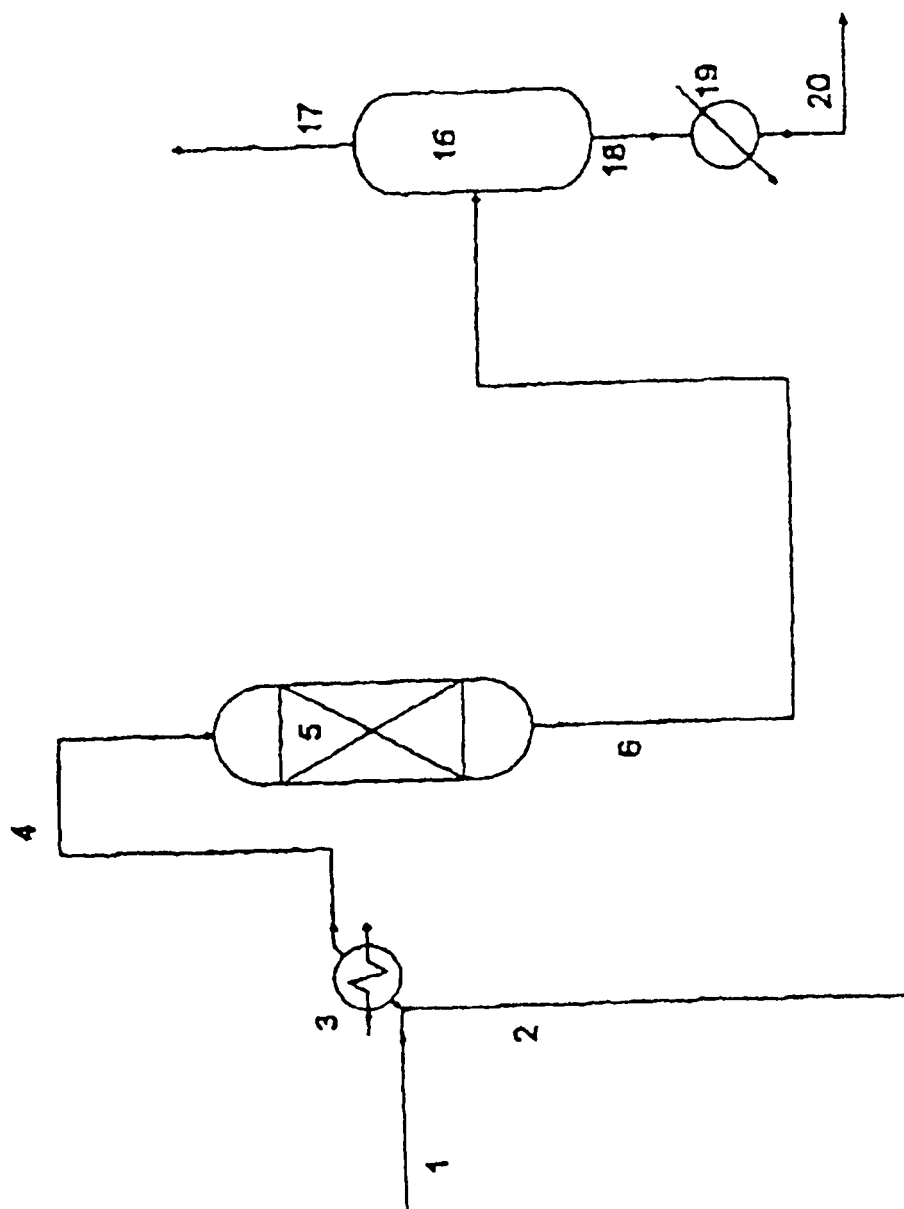


Fig 3

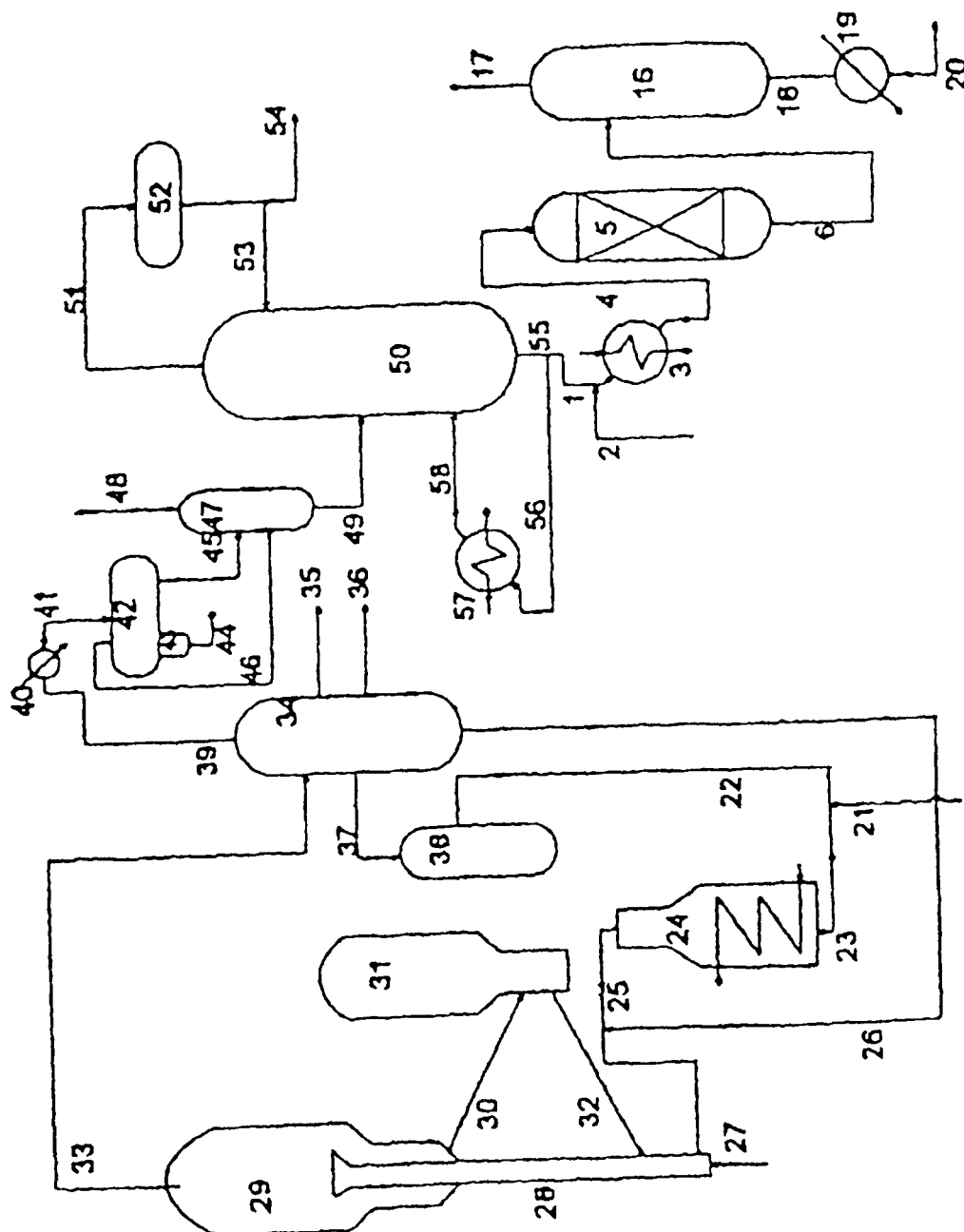


Fig 4

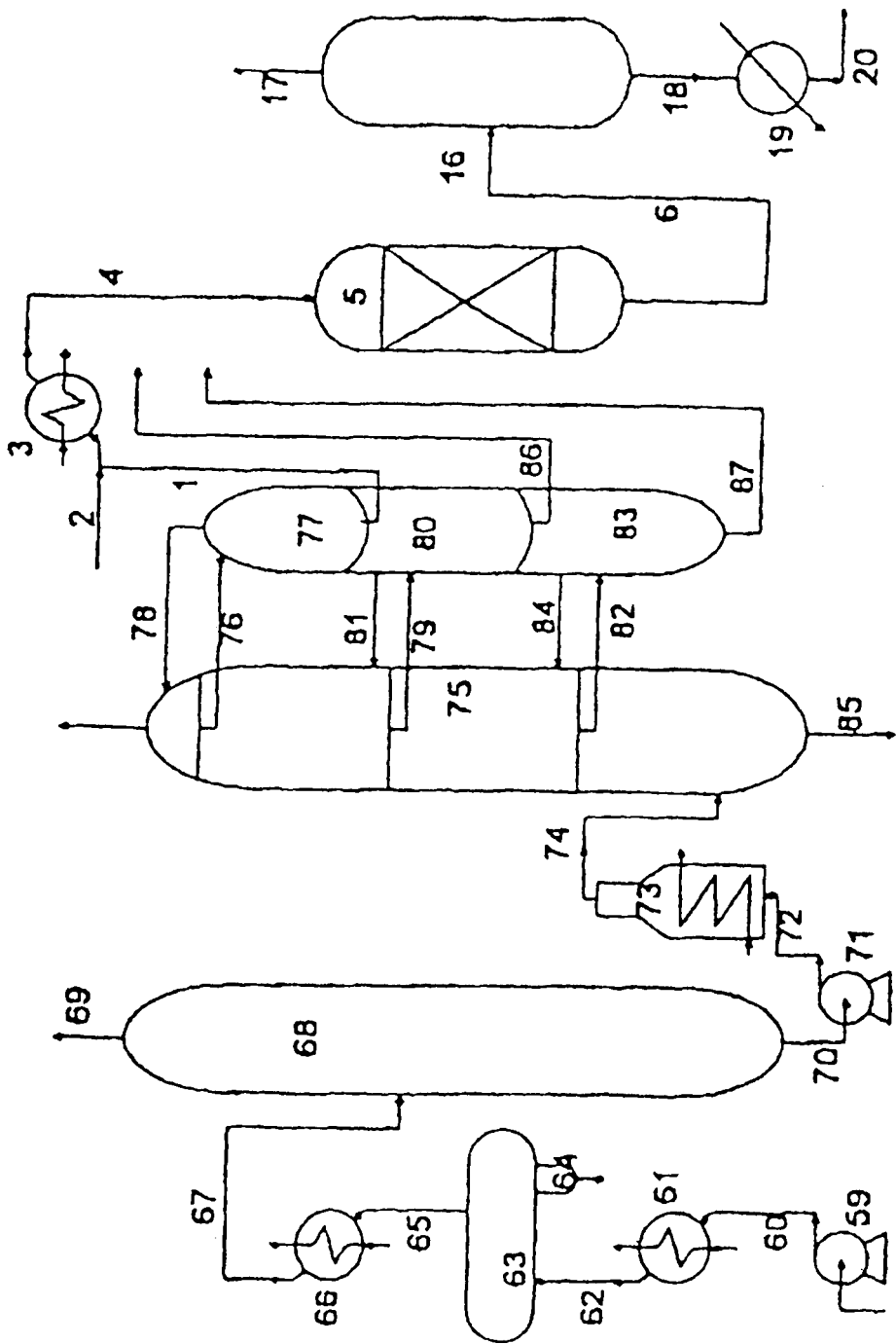


Fig 5