

F-8 JUN 1956



229036

229036

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INTRODUCCION  
en  
ESPAÑA  
por DIEZ años

a nombre de HOUDRY PROCESS CORPORATION., entidad norteamericana, establecida en 1528 Walnut Street, Filadelfia, Pennsylvania, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PIROLISIS DE RESIDUOS DE  
PETROLEO O DE OTROS HIDROCARBUROS PESADOS"

=====

5 La presente invención se refiere a la pirolisis de aceites pesados para obtener productos más deseables y útiles, y se refiere particularmente a la pirolisis catalítica de productos residuales de aceites brutos, como también de otros aceites pesados que contengan residuos asfálticos.

10 El valor de los hidrocarburos, especialmente de los obtenidos de fuentes naturales como petróleo bruto, o de pizarras bituminosas, e indirectamente, como mediante la hidrogenación destructiva de carbones fósiles,



229036

es considerablemente aumentado por varios métodos de refinación de estos hidrocarburos. En su estado bruto, como también en una condición más o menos refinada, estos hidrocarburos son a menudo impropios para muchos usos, por no cumplir ciertos requisitos. Su incapacidad para satisfacer estos requisitos proviene de causas que pueden incluir, entre otras: un margen de ebullición inadecuado; una cantidad excesiva de materiales nocivos que no son hidrocarburos, pero que se hallan presentes con demasiada frecuencia en los hidrocarburos naturales o parcialmente refinados; o el carácter mismo de los hidrocarburos, que todavía pueden ser alterado, hasta llegar a una forma más conveniente, mediante uno o más tratamientos apropiados, como los procesos pirolíticos o catalíticos.

Los aceites de petróleo pesados, como los aceites brutos, contienen a menudo, en cantidades notables y graves, alquitrán y materiales parecidos al asfalto. La práctica usual consiste en separar y alejar estos materiales de los aceites pesados, cuando los aceites son empleados de la manera normal, por ejemplo, como materia prima para operaciones de pirolisis destinadas a la producción de bencina y aceites combustibles. La práctica de refinación en el día de hoy consiste en utilizar, ya como combustible de baja calidad, ya como material para la pavimentación de carreteras, o bien de otra manera, estos materiales alquitranosos o asfálticos eliminados. En todo caso, tales materiales son considerados actual-



229036

5 mente de poco valor como materiales básicos o de carga para la producción económica de hidrocarburos más apreciados, mediante operaciones de pirolisis ordinaria, particularmente en consideración a la cantidad considerablemente elevada de cok o de gas que de ellos se forma.

10 Otro problema que se presenta al refinar los aceites pesados es el de las impurezas, como diversos compuestos nitrogenados, metálicos y otros. Estos materiales contaminantes pueden corroer u obstruir los tubos y otras piezas de los aparatos de refinación; pueden 15 atravesar las operaciones de refinación en cantidad o calidad tal que rebajen notablemente el valor del producto acabado; pueden quedar depositados sobre la superficie del catalizador y desactivarlo rápidamente; o pueden 20 inhibir en una medida considerable la reacción deseada para obtener el producto refinado. No es raro que se produzca una coincidencia de dos o más de estas características indeseables.

25 En toda tentativa de pirolisis de los productos residuales pesados de materiales de petróleo por métodos catalíticos, las impurezas metálicas --que están concentradas en tales residuos-- presentan un problema grave y, hasta hoy, insoluble desde el punto de vista de sus nocivos efectos sobre la actividad y/o la selectividad de los catalizadores de pirolisis. Así se encontró, por ejemplo, que la deposición de cantidades, aunque sean relativamente pequeñas, de un metal o de sus sales



229036

sobre el catalizador --del orden del 0,05% de su peso--  
aumentaba la producción de gas ligero, y casi doblaba  
la del cok, producidos en la pirolisis de una carga de  
hidrocarburos. Como los hidrocarburos pesados, de por  
5 si, cuando se someten a pirolisis, tienden inherentemente  
a formar cantidades relativamente grandes de cok, inclu-  
so en ausencia de estas sustancias metálicas, el proble-  
ma resulta aún mucho más grave.

Uno de los fines de la invención consis-  
10 ge en realizar un procedimiento perfeccionado para la pi-  
rolisis fraccionada de petróleos residuales y de otros  
aceites de hidrocarburos pesados conteniendo residuos  
asfálticos o alquitranosos, aceites que pueden incluir  
componentes metálicos y otras impurezas del género arri-  
15 ba mencionado, para obtener altos rendimientos del pro-  
ducto líquido deseado con valor aumentado, incluidas ma-  
yores o menores cantidades de bencina, y sin una excesi-  
va pérdida de materiales hidrocarbureados apreciados, co-  
mo consecuencia de excesiva formación concomitante de  
20 cok y/o gas de bajo peso molecular.

El fin precedente se realiza, aparte de  
obtener otras ventajas, por medio de la invención, po-  
niendo en contacto el aceite de hidrocarburo pesado que  
contiene tales residuos asfálticos y posibles impurezas  
25 del tipo precitado, con una masa continuamente móvil de  
partículas del catalizador, en presencia de al menos un  
25% en peso de vapor en unas condiciones de trabajo pre-



paradas tal como se indica acto seguido. La operación descrita puede ser aplicada con éxito a residuos de la destilación del petróleo compuestos esencialmente de hidrocarburos de elevado punto de ebullición, como los que niervan por encima de la temperatura de pirolisis activa (unos 850°F, o sea unos 454°C), así como a fracciones de hidrocarburos de superior ámbito de temperatura que contengan hidrocarburos de menor punto de ebullición no eliminados, o bien añadidos, además del material de punto de ebullición superior que comprende todos o partes de los materiales asfálticos, componentes metálicos y otras impurezas que se encuentran en los aceites brutos de los cuales se extraen dichas fracciones. Con el método que propugna la invención, estos materiales de carga son fácilmente convertidos para dar altos rendimientos de los productos líquidos deseados, con una pérdida sorprendente baja la carga por formación concomitante de cok y gases ligeros. El material líquido saliente suministra un producto lo bastante puro, de bajas características de producción de cok, adecuado para la pirolisis catalítica o para otros usos, como, por ejemplo, aceite combustible para hornos de contenido drásticamente reducido de materias productoras de cok, tal como se determina --dicho contenido-- por los métodos de Ramsbottom y Conradson. Aunque no se debe entender por ello que el método de la invención quede así limitado, en lo sucesivo, y por razones exclusivamente de comodidad, éste método será



229036

denominado "pirolisis catalítica del residuo", para distinguirlo de la pirolisis catalítica ordinaria que usualmente se aplica al gasoil o a otros productos de la destilación de hidrocarburos.

5                    En la práctica preferida de esta invención, el catalizador empleado es de dimensiones granulares, en contraste con un material pulverizado, y se mueve a través de la zona de conversión de los hidrocarburos como un lecho compacto gravitante.

10                   Sin obligarse a explicación teórica particular alguna, se opina que la producción extraordinariamente baja de cok y gas ligero que ofrece la carga de productos hidrocarbureados pesados conteniendo productos residuales y compuestos metálicos viene determinada por  
15 el uso de la gran cantidad de vapor arriba mencionada, ya que la adición de las fuertes cantidades de vapor prescritas obra no solo reduciendo la presión parcial de los hidrocarburos presentes en la zona de reacción, sino que, además, el vapor añadido actúa como instrumen-  
20 to para apartar preferentemente los materiales hidrocarbureados que tienden a formar cok incipiente en el catalizador. Además de estas importantes ventajas, el vapor sirve también aparentemente para dominar la tendencia a promover la producción de cok, tendencia manifestada de  
25 otro modo por la deposición del metal y/o de la sal sobre el catalizador, como pone en evidencia el hecho de que el fuerte aumento sucesivo de formación del cok, observado



229036

hasta hoy, no ocurre en la pirolisis de tales residuos  
conteniendo metal en presencia de la indicada cantidad  
de vapor.

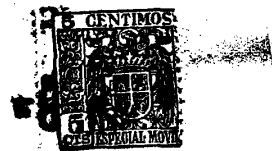
Se ha hecho observar antes --básándose  
5 en la experiencia de la pirolisis catalítica del gasoil--  
que la naturaleza de las reacciones de conversión encon-  
tradas y los efectos generales de modificaciones en las  
variables de trabajo son esencialmente las mismas, inde-  
pendientemente del hecho de que tal pirolisis tenga lu-  
10 gar sobre un lecho fijo de catalizador que es regenera-  
do periódicamente "in situ", o bien sobre un lecho móvil  
de catalizador, que atraviesa sucesivamente la zona de  
conversión de los hidrocarburos y una zona de regenera-  
ción separada. Se ha visto ahora que en la pirolisis  
15 de residuos y aceites de hidrocarburos pesados del tipo  
descrito, la técnica de lecho móvil ofrece ciertas ven-  
tajas importantes y especiales sobre la operación con le-  
cho fijo, ventajas que antes no eran plenamente aprecia-  
das y que se aplica con igual valor en el empleo del le-  
20 cho móvil de catalizador para la pirolisis fraccionada  
de hidrocarburos más ligeros y/o más puros, como el ga-  
sOil. Por ejemplo, puesto que en el caso de los materia-  
les hidrocarbureados residuales la parte predominante, o  
esencialmente la totalidad del aceite es cargada en fase  
25 líquida, la operación con catalizador móvil permite una  
distribución más uniforme del aceite durante todo el paso  
del catalizador, evitando así la adsorción preferente



229036

5 en la capa superior del lecho catalizador, cual sería la tendencia en el caso de una masa fija de catalizador. Merced a la mejor distribución del aceite en el sistema de catalizador móvil y a lo igualada que resulta la distribución del cok, se obtienen temperaturas más uniformes durante la conversión, así como durante la generación del catalizador, evitándose de este modo en gran parte los problemas creados por los efectos térmicos. La producción total de cok, por estas u otras razones, se ha demostrado ser notablemente inferior para, sustancialmente, el mismo grado de conversión del aceite, cuando ésta es efectuada en un lecho catalizador móvil.

15 Existe otra importante ventaja del lecho móvil, particularmente al ser aplicado a la pirolisis catalítica de productos residuales conteniendo una elevada concentración de impurezas metálicas. Tales impurezas juegan un papel muy importante al determinar la duración activa del catalizador, ya que el metal así depositado en el catalizador o sobre el mismo, no solo reduce de por sí la actividad o selectividad del catalizador en cuanto se refiere a la deseada operación de pirolisis, sino que también la presencia aun en cantidades pequeñísimas de dicho metal en el catalizador favorece, multiplicándola, la tendencia a formar cok. En presencia de la gran proporción mencionada de vapor, se ha visto que la tendencia del catalizador contaminado a formar cokes, en gran parte, dominada. Además, se ha observado que



229036

5 en las operaciones a base de un lecho móvil de cataliza-  
dor granular, sólo una proporción relativamente pequeña  
del metal previsto como presente es la que queda efecti-  
vamente retenida por el catalizador. Parece como si la  
10 parte predominante del compuesto metálico fuera absorbi-  
da por la superficie exterior de las partículas del cata-  
lizador granular en forma de un depósito sutil, depósito  
que habitualmente viene sometido a la abrasión por impac-  
to y por rozamiento en el lecho móvil, y en el transpor-  
te al lecho y de éste, y una gran parte del metal resul-  
tara así alejada del sistema bajo la forma de diminutas  
partículas.

15 En la descripción precedente se ha hecho  
referencia a la presencia de impurezas metálicas en las  
fracciones del residuo. No se pretende deducir de esto  
que estas impurezas se encuentren necesariamente presen-  
tes en el aceite como metales libres, ya que, como es sa-  
bido, estas impurezas pueden presentarse en el aceite en  
una gran variedad de estados y formas químicas y físicas  
20 esto es: además de como metales libres y/o como óxidos,  
en forma de ciertos así llamados jabones metálicos, en  
particular los de los ácidos nafténicos; quelatos y otros  
complejos metalo-orgánicos que pueden hallarse presentes  
como soluciones, verdaderas o coloidales, o bien como sus-  
25 pensión de partículas sólidas finamente subdivididas; y  
en formas salinas inorgánicas y similares. El término  
"impurezas metálicas" y los términos similares empleados



229036

5 en la descripción y en las reivindicaciones deben, pues, extenderse como comprensivos de todos estos compuestos y complejos, así como de los metales libres. Entre los principales metales que han demostrado actuar desfavorablemente sobre el catalizador de pirolisis se incluyen el hierro, el níquel y el vanadio.

10 Para obtener plena ventaja de la invención, el catalizador empleado debe ser un material granular sólido, de dimensión granulométrica discretamente grande, como superior a unas 40 mallas, y preferiblemente de longitud y espesor por lo menos iguales a 1 mm, y hasta de 5 o más milímetros. Las partículas comprendidas preponderantemente en este margen de dimensiones se deslizan fácilmente sin excesivo embotellamiento, y el gas puede fluir a través de un lecho compacto de tales partículas con toda facilidad sin perturbar el lecho. Más importante todavía, como aplicado a la pirolisis de fracciones de petróleos residuales y otros aceites pesados cargados en estado líquido y conteniendo impurezas metálicas y otras, es el hecho de que las partículas de dimensión granular, en contraste con los polvos finos o fluidificables, ofrecen una amplia superficie exterior por partícula, sobre la cual el aceite líquido y las impurezas metálicas y otras que le acompañan pueden quedar absorbidas o recogidas, pues, como es sabido, el área de la superficie exterior de una partícula aumenta en razón directa al cuadrado de su radio. Además, puesto que el

15

20

25



229036

aceite líquido penetra sólo en una pequeña distancia a través y por debajo de la superficie externa de la partícula, y que las sales y metales que le acompañan se quedan en gran parte sobre, y en muy pequeña distancia bajo  
5 dicha superficie externa, en el material de dimensión granulométrica mayor una porción sustancial del interior de la partícula queda sin contaminar y en plena actividad respecto a la conversión catalítica de las moléculas hidrocarbonosas que penetran en ella. En el empleo repetido del catalizador, a medida que esta superficie va siendo  
10 gradualmente eliminada por el desgaste en capas sucesivas, nuevas superficies son continuamente presentadas durante un largo período de empleo, hasta que el grano del catalizador queda finalmente reducido a un núcleo de dimensiones  
15 pequeñísimas, y es alejado del sistema.

El material de contacto empleado en la operación de pirolisis del residuo puede ser cualquier material absorbente silíceo que tenga propiedades de pirolisis catalítica, y puede ser un material de una actividad  
20 que alcance hasta la ordinariamente escogida para la pirolisis catalítica normal del gasoil, o bien puede ser aún de más baja actividad que éste. Así se pueden utilizar no sólo los catalizadores de pirolisis normales silíceos, como los de arcilla activada con ácidos y geles  
25 secadas que comprenden compuestos de sílice y alúmina y otros de los óxidos metálicos refractarios, sino también ciertas otras arcillas comunes abundantes y económicas,



229036

5 y otros minerales que no pueden llevarse o que no han sido llevados al estado de activación mediante tratamiento ácido, incluidas las arcillas del tipo caolín y montmorillonita, arcillas decolorantes agotadas, así como catalizadores "agotados" del tipo de arcilla activada y geles sintéticas, que se han descargado o recuperado de complejos convencionales de pirolisis catalítica.

10 La actividad catalítica de la masa de contacto determina en gran parte la distribución del producto, incluyendo la composición del gasoil y la cantidad relativa de bencina producida, así como sus características antidenotantes. Así, con un material de contacto relativamente inerte, el gasoil formado contiene una notable cantidad de hidrocarburo de elevado punto de ebullición (por encima de los 1000°F, o sea unos 538°C),  
15 y relativamente poca o ninguna bencina resulta formada a temperaturas comprendidas dentro del margen de trabajo descrito. Con materiales de contacto que tengan una actividad de pirolisis notable o superior, el valor de la  
20 pirolisis del aceite pesado y de los componentes asfálticos viene notablemente aumentado respecto al obtenido con materiales relativamente inertes, como lo demuestran una mayor conversión a productos líquidos de punto de ebullición próximo a los 1000°F (unos 538°C), y el fuerte aumento de producción de bencina. La bencina formada posee  
25 además la elevada característica antidetonante de la bencina usual obtenida por pirolisis catalítica. Tal con-



229036

versión superior, o pirolisis más amplia, con un catalizador de actividad aumentada puede conducir a una producción correlativamente crecida de gas y de cok, pero esto resulta compensado con exceso por la calidad del producto líquido obtenido, particularmente por lo que respecta a su mucho menor índice Conradson de carbono. Los catalizadores pirolisis de actividad moderada como, por ejemplo, los que muestran una actividad del 25-30% de bencina con el método normalizado "CAT-A" (véase J. ALEXANDER y H.G. SHIMP, National Petroleum News, 1<sup>o</sup> de agosto de 1944, en las páginas 537 y 538, y J. ALEXANDER, Proc. American Petroleum Institute, III 27, 51 (1947)) empleado en la pirolisis de residuos de petróleo (productos de aprovechamiento con 13-14% de materia bruta Coastal mixta, el 6% hirviendo por encima de los 1000°F, o sea unos 538°C) en presencia de las cantidades prescritas de vapor, rendían una producción del orden de hasta un 25% de bencina (y también más) a temperaturas de 800 a 850°F (unos 427-454°C), bencina que daba un índice de octano superior a 85 (F-1 transparente), mientras el de carbono Ransbottom del gasoil a 400°F+ (unos 204°C+) era no muy superior al 1%.

La selección del material de contacto es, como puede verse, bastante elástica, y será regulada en gran parte por los requisitos de cada refinería particular basándose principalmente en razones económicas y en la naturaleza del aceite pesado o de la carga que se em-



229036

5 plee, en los otros medios de que disponga la refinería  
y en los productos finales puestos en el mercado. Como  
regla general, el uso de materiales de contacto de una  
actividad de pirolisis superior a la que se considera  
10 como moderada, tal como la reseñada más arriba con un  
índice CAT-A aproximado de 30, no venía obligado por el  
proceso de la invención; comoquiera que estos materiales  
catalíticos de alta actividad tienen un costo inicial más  
alto y tienden con mayor facilidad a ser desactivados por  
15 el vapor y pâr las impurezas presentes de la carga de a-  
ceite pesado, no suele encontrarse ventaja decisiva en  
el empleo de los mismos. En contraste con los materiales  
catalíticos, todavía no se obtienen los resultados desea-  
dos con materiales relativamente inertes, ya que con es-  
20 tos últimos una cantidad no menor del 50% o más del gasoil  
producido en la conversión de los residuos, que se encuen-  
tra en el ámbito o región superior de ebullición (pues  
una porción notable de los mismos hierve por encima de  
los 1000°F, o sea unos 538°C), posee una elevada tenden-  
25 cia a producir cok en fuerte proporción, y no tiene la  
calidad ni las propiedades que debe poseer la carga de  
gasoil deseable para los medios disponibles ordinarios  
de pirolisis catalítica. Por ejemplo, el índice Wams-  
bottom de carbono que presenta el gasoil obtenido en la  
pirolisis efectuada sobre los mencionados materiales iner-  
tes es notablemente superior al del producto obtenido con  
masas de contacto dotadas de una actividad de pirolisis



229036

5 catalítica comprendida entre los términos de baja a moderada. Por estas razones, en la práctica de la invención, se eligen materiales de contacto que tengan una actividad pirolítica al menos apreciable, como la de los que presentan un índice CAT-A de rendimiento de bencina de más de 10, o preferiblemente de cerca de 20, por lo menos.

10 La pirolisis catalítica de productos residuales pesados, efectuada por medio del procedimiento que propugna esta invención, presenta una notable elasticidad de funcionamiento. El material saliente de dicha pirolisis comprende vapor, gases estables, bencina de buena calidad y un gasoil adecuado para su ulterior pirolisis catalítica; el cual puede ser fraccionado o separado, según se desee, por métodos ya conocidos, para constituir la carga que ha de llevarse a la operación de pirolisis catalítica del gasoil.

20 Los productos aquellos que no aparecen en el material saliente o en el vapor del reactor de pirolisis del residuo quedan depositados como masa hidrocarburada en el material de contacto y, en la operación industrial sugerida, se verán alejados periódicamente. Comoquiera que el material de contacto es de naturaleza catalítica sujeta a daño o perjuicio de varias maneras, y que se desea mantener la actividad catalítica durante 25 un largo período de utilidad, se debe tener cuidado, al remover el depósito hidrocarburado, de garantizar el mí-



229036

nimo perjuicio o depreciación de dicha actividad catalítica. También a este fin se mantiene lo más bajo posible el contenido de cok del catalizador sometiéndolo a regeneración combustiva. Así, al poner en práctica la invención es importante que el catalizador permanezca en la zona de conversión hidrocarbúrica durante un período suficiente, a fin de que los hidrocarburos pesados que se encuentran sobre él pueden ser convertidos en la mayor medida posible durante la pirolisis en productos vaporizados dotados de bajo punto de ebullición, ya que tales hidrocarburos pesados no son eliminables mediante las usuales purgas con vapor u otro gas inerte. En ciertos casos resultará deseable efectuar también las purgas sucesivas empleando vapor u otro gas inerte a elevada temperatura, con lo que el catalizador alcanza así una temperatura superior como en unos 500°F (o sea unos 100°C) o algo más por encima de la empleada durante la reacción de conversión de los hidrocarburos, llegando a veces a la de unos 900°F (unos 482°C), o bien se le hace subir hasta temperaturas de alrededor de 1000°F (unos 538°C) o todavía mayores en condiciones no oxidantes, volatilizándolo de ese modo, o al menos descomponiendo, una parte del depósito hidrocarburado. Después de lo cual, el resto del depósito puede ser total o parcialmente eliminado mediante combustión oxidante al aire o en otro gas regenerador que contenga oxígeno.

La cantidad de vapor empleado en la piró-



229036

lisis catalítica de residuos para obtener el rendimiento deseado de líquido saliente con un bajo índice Conradson de carbono y con otras de las ventajas descritas debe comprender no menos de un 25% de vapor en peso de los hidrocarburos normalmente líquidos cargados como aire fresco, y preferiblemente del orden del 40 al 50% en el caso de una fracción residual de elevado punto de ebullición con intervalo o ámbito restringido. Sobre el valor mínimo descrito es ventajoso el empleo de mayores cantidades de vapor, desde el punto de vista de un mayor rendimiento y/o una mejor calidad de los productos de conversión que se obtienen, como se pondrá de manifiesto en seguida. Cantidades de vapor superiores a un 150% en peso del aceite no se recomiendan en la práctica porque cualquier posible ventaja que se obtenga de su empleo quedará ampliamente contrarrestada por el aumento que sufren los costes de explotación debido al tratamiento de tales cantidades de vapor.

La temperatura de explotación preferida se encuentra en el ámbito de los 800 a 1000°F (unos 427 a 538°C). A temperaturas crecientes se produce una pirolisis más amplia, con formación de cantidades mayores de bencina, pero también de gas ligero. La cantidad de cok producida en la pirolisis de residuos se aproxima a un mínimo frecuentemente a temperaturas de pirolisis superiores a unos 800°F (427°C).

Los efectos de modificaciones en las va-



229036

riables de explotación, sobre la distribución y sobre el  
rendimiento de los productos hidrolizados obtenidos, que  
hasta hoy se han observado en la pirolisis catalítica or-  
dinaria de fracciones de carga de hidrocarburos más lige-  
5 ros, como el gasoil, no se aplican necesariamente a la  
pirolisis de residuos pesados según la invención. Por  
ejemplo, en la pirolisis ordinaria de un gasoil, al au-  
mentar la intensidad de explotación mediante reducción  
en la velocidad de la carga hidrocarburada con respecto  
10 al espacio, se obtiene generalmente como resultado un au-  
mento en la producción de cok; por otra parte, en la prác-  
tica del presente procedimiento para la pirolisis catalí-  
tica de residuos pesados en presencia de las indicadas  
cantidades de vapor, se ha visto que un aumento de la in-  
15 tensidad mediante reducción de la velocidad espacial de  
la carga da como resultado una menor producción de cok.  
Esta diferencia de comportamiento parece estar asociada  
a la necesidad de un período de contacto adecuado del a-  
ceite pesado sobre el catalizador para permitir que el  
20 material potencialmente productor de cok pueda quedar con-  
vertido en hidrocarburos vaporizados a menor punto de ebu-  
llición. Como consecuencia de las presentes observaciones  
parece que un período de permanencia del catalizador en el  
reactor nominferior a unos 10 minutos es el que debe prever-  
25 se para garantizar una conversión adecuada y una baja pro-  
ducción de cok con cargas conteniendo notables cantidades  
de hidrocarburos pesados refractarios. Con ciertos mate-



229036

5 riales de carga menos refractarios y/o con un aumento de la temperatura de explotación hasta llegar sobre los 805°F (unos 468°C) será suficiente un período de permanencia del catalizador de apenas 5 o 6 minutos; pero en ningún caso debe éste ser inferior a 5 minutos.

10 Para realizar una adecuada superficie de distribución del aceite líquido, y para limitar la cantidad de cok formada en o sobre el catalizador, es también importante emplear otras proporciones de catalizador a  
15 aceite, como las superiores a un 5:1 en peso. Se pretende que con las proporciones mínimas de catalizador a aceite antedichas y con el mínimo período de permanencia del catalizador indicado, las correspondientes velocidades de la carga de aceite en el espacio serán mayores de unas  
20 2 partes de aceite por hora por cada parte de catalizador en el reactor; y en general, velocidades espaciales de aproximadamente 1 o menos serán utilizadas en una explotación o aplicación preferida. En las condiciones descritas, el catalizador contiene menos de un 2%, y preferentemente del orden del 1% en peso, de depósito carbonoso (después de purgar) cuando se somete a regeneración oxidante.

EJEMPLO I:

25 En este ensayo se empleó un catalizador de sílice sintética y gel de alúmina, con una densidad de masa de 640 gramos por litro y un índice de actividad de 27 por el método CAT-A. Al catalizador se le reunió una



229036

5 fracción residual al 13% de una mezcla de aceites brutos, esencialmente del tipo "Texas Oriental", fracción que tenía un peso específico API de 18,4° y un índice Conradson de carbono del 6,7%, hirviendo sustancialmente toda la fracción sobre los 850°F (unos 454°C) y el 40% de ella sobre los 1000°F (unos 538°C).

10 Se mantuvo la temperatura del catalizador a 850°F (unos 454°C) y la fracción de aceite fué cargada en él a la velocidad de 1 volumen (como líquido) de aceite por hora por volumen de catalizador, junto con el 75% aproximadamente de vapor, en peso de aceite,

15 Como producto de la operación de pirolisis precedente se obtuvo, en peso del aceite cargado, el 72,6% de gasoil hirviendo en el ámbito de 400 a 1000°F (unos 204-538°C), el 9,1% de producto líquido hirviendo por encima de 100°F (unos 538°C), un 9,2% de bencina y el 3,0% de gas, siendo depositado un 4,3% en peso de la carga como cok sobre el catalizador.

20 El líquido hirviendo por encima de los 400°F (unos 204°C) tenía un índice Ramsbottom de carbono del 1,06%, y resultaba altamente adecuado como gasoil de carga para las pirolisis catalíticas convencionales.

EJEMPLO Ia:

25 En otro ensayo realizado sobre la misma carga empleando aproximadamente la misma cantidad de vapor adicional que en el anterior, pero utilizando en el reactor, en lugar del catalizador, un material inerte



229036

(cuarzo), sólo el 55% en peso de la carga pudo ser recuperado como gasoil, no produciéndose en absoluto bencina, mientras el índice Ramsbottom de carbono del producto líquido era de 2 a 3 veces superior al del producto correspondiente obtenido en el catalizador.

5

EJEMPLO II:

Se cargó en un lecho móvil de catalizador de pirolisis, formado por sílice comercial y perlas de alúmina, una fracción residual al 14% de una mezcla de aceites brutos "Texas Pipe Line", de peso específico API 14,9° e índice Ramsbottom de carbono del 9,7%, carga de la cual un 63% hervía por encima de los 1000°F (538°C). Se obtuvieron los siguientes resultados en las condiciones indicadas a continuación:

10

15

CONDICIONES DE TRABAJO:

Velocidad de aceite en el espacio, v/hora/v	1,0
Proporción catalizador:aceite, v/v	6,0
Peso de vapor (% de aceite)	97,5
Presión de trabajo, Kgs/cm <sup>2</sup>	0,7
Temp. media lecho catalizador	455°C

20

RENDIMIENTO: (% DE LA CARGA)

Bencina, vol.	30,4
Gasoil ligero, vol.	11,8
Gasoil pesado, vol.	47,6
Fracción C <sub>4</sub> , vol.	6,7
Gas seco, peso	4,0
Cok, peso	9,8

25



229036

CARACTERISTICAS:

	Nº octano F-1 transparente, bencina C <sub>5</sub> +	91,5
	Gasoil ligero:	
	Carbono Ramsbottom (%)	1,0
5	Peso específico APIº	22,0
	Punto ebullición 50% (ASTM)	240ºC
	Gasoil pesado:	
	Carbono Ramsbottom (%)	2,3
	Peso específico APIº	18,3
10	Punto ebullición 50% (VA)	470ºC
	Punto ebullición 90%	555ºC

Las fracciones de gasoil totales provenientes del ensayo precedente fueron cargadas en un complejo de pirolisis catalítica convencional funcionando a 875ºF (unos 468ºC), (temperatura del lecho), con unas proporciones de catalizador a aceite de 7:1 y a una velocidad especial de 0,86 volúmenes de aceite por hora por volumen de catalizador. A un nivel de conversión del 47,2% en peso de carga se obtuvo el 36,2 % en volumen de bencina con un índice de octano F-1 transparente del 90,4.

EJEMPLO III:

El efecto de la duración de permanencia (o velocidad en el espacio) sobre la distribución de los productos es evidente según la tabla que sigue, en la cual se indica el rendimiento botenido en la pirolisis de una carga pesada constituida por una fracción del 10% de productos residuales de materia bruta "Texas Pipe Line"



# 229036

arriba mencionado, añadiendo el 50% en peso de vapor y sobre el mismo catalizador comercial de sílice-alúmina del ejemplo precedente. La fracción cargada tenía un peso específico API de 12,5-13,5<sup>2</sup>, y un índice Ramsbottom de carbono del 12%.

5

#### CONDICIONES DE TRABAJO:

Veloc. (v.cat./hora/v.aceite)	0,75	1,0	1,0	2,0
Catalizador:aceite, v/v	13,1	11,6	12,5	12,4
Duración de permanencia en catalizador, minutos	6,1	5,2	3,2	2,4
10 Temperatura, (°C)	464	465	462	465

#### RENDIMIENTOS DE PRODUCTO (% DE LA CARGA):

Bencina C <sub>5</sub> , vol.	41,9	35,7	37,3	30,4
Gasoil catalizador	41,6	49,7	48,7	51,8
15 Fracción C <sub>4</sub> , vol.	12,5	9,9	8,7	9,4
Gas seco, peso	7,6	5,4	3,8	4,1
Cok, peso	12,1	13,4	14,4	16,3

#### INDICE OCTANO BENCINA (F-1 transp.):

89,2    89,0    88,9    87,5

#### EJEMPLO IV:

20

Con una fracción de residuos del 38% del aceite bruto descrito más arriba de peso específico API 22,6<sup>2</sup>, que fué hidrolizado sobre un lecho móvil de catalizador de arcilla en equilibrio en pastillas (CAT-A26) con la adición del 50% de vapor en peso del aceite cargado, y en las condiciones que inmediatamente se detallan, 25 los resultados fueron los siguientes:



229030

CONDICIONES DE TRABAJO:

	Temperatura	490°C
	Velocidad espacial (v hora v)	0,68
	Catalizador:aceite v/v	11,0
5	Permanencia resid. catalizador	9,7 min.
RENDIMIENTOS: (% DE LA CARGA):		
	Bencina C <sub>5</sub> +, vol.	44,3
	Gasoil catalizador, vol.	32,4
	Fracción C <sub>4</sub> , vol.	15,2
10	Gas seco, peso	12,2
	Cok, peso	7,8
	Nº OCTANO BENCINA (F-1 transparente)	94

De los resultados observados en cierto número de ensayos efectuados a diferentes niveles operativos y sobre diversos materiales de carga resulta evidente que la cantidad de vapor empleada tiene una gran influencia tanto sobre el rendimiento como sobre la calidad del producto. Así, en una operación de pasada única a base del mismo material de carga (productos residuales de Texas Oriental al 40%) y casi en las mismas condiciones operantes, excepto que la cantidad de vapor añadida se aumentó del 20 al 52,5%, en peso de aceite, el rendimiento de bencina aumentó en cerca del 9%, el cok se redujo en casi un 19%, la producción de gas disminuyó en un 30%, mientras el índice de octano de la bencina resultó elevado del 89,8 al 91,6. Estos efectos de las crecientes cantidades de vapor son aún más pronunciados con



228036

5 fracciones residuales de intervalo más restringido. En general, con una proporción agua:aceite creciente resulta un aumento progresivo del producto hidrocarburo líquido recuperado, mientras por bajo de un 25-30% en peso de vapor, la cantidad de gas estable producida como consecuencia de la pirolisis de una fracción residual pesada aumenta con toda rapidez a medida que se rebaja la cantidad de vapor.

10 Por cuanto antecede se deduce que el proceso de la invención es aplicable a la pirolisis de residuos de elevado punto de ebullición de ámbito restringido en el cual todo hierve esencialmente por encima de la temperatura de pirolisis, como una fracción de producto residual del 10-15%, así como también a fracciones de ámbito más amplio conteniendo cantidades mayores o menores de hidrocarburos de punto de ebullición más bajo además de residuos asfálticos o alquitranosos. Aunque no queda limitado a esto, las ventajas resultantes del empleo de las grandes cantidades de vapor recomendadas son particularmente beneficiosas en la pirolisis catalítica de fracciones conteniendo componentes metálicos que, cuando se depositan sobre el catalizador, tienden a perjudicar la actividad y/o la selectividad deseadas.

25 En el dibujo se ilustra un esquema genérico de elaboración que puede ser utilizado en la realización del invento. Como ya se ha expuesto, el material bruto reducido, que puede ser una fracción residual pesada,



229036

5 junto con el vapor añadido, se somete a pirolisis en un reactor catalítico de lecho móvil. El material saliente pirolizado que puede luego ser fraccionado, como también el valor total saliente, pueden enviarse directamente a una ulterior pirolisis catalítica junto con el gasoil virgen proveniente de cualquier otra procedencia. El aceite pesado del fraccionador puede recuperarse por separado o ser sometido al ciclo de reactor de pirolisis del residuo, mientras que el gasoil catalítico separado se envía al sistema de pirolisis catalítica del gasoil, o bien es recuperado en parte como aceite para hornos.

10 Se pretende que la invención, al ser puesta en práctica, prevé que se efectúe la llamada "purga" del catalizador, con vapor, antes de someter a regeneración a dicho catalizador; esta purga se efectuará ordinariamente en el fondo del reactor de conversión para hidrocarburos, aunque si así se desea, también se puede efectuar la purga en un recipiente separado. Como a la temperatura predominante durante el efecto de purga una porción, por lo menos, del material hidrocarbúrico pesado que hay sobre el catalizador viene sometida a pirolisis ulterior, en el término "zona de reacción", tal como aquí y en las reivindicaciones se emplea, se entiende incluida tal zona de purga, ya se encuentre en el mismo recipiente o en un recipiente separado.

25 En tanto que, como más arriba se ha explicado, el efecto nocivo de los metales pesados que se



229036

presentan particularmente en las fracciones de aceite más pesado es superado en gran parte en las operaciones efectuadas según la invención, puede resultar ventajoso en algunos casos el empleo de cuidados suplementarios, como antes se ha descrito, especialmente cuando la carga de aceite sometida a pirolisis es una carga que contiene normalmente cantidades más bien grandes de compuestos metálicos nocivos, tales como los de níquel y vanadio.

5

Como se explica en un artículo de G.A. MILLS, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 42, página 182 (1950), las impurezas del grupo que comprende el vanadio y el níquel, depositadas sobre un catalizador de pirolisis catalítica, contribuyen a la pérdida de actividad o de selectividad del catalizador. Los hidrocarburos, en presencia de materiales como vanadio, níquel, 15 óxido de vanadio y óxido de níquel a altas temperaturas como las que se encuentran en una zona de pirolisis, tienden a formar depósitos carbonosos. Consecuentemente, estos materiales pueden resultar indicados como catalizadores de coquización o formación de cok. Esta tendencia que 20 tienen los óxidos de metales pesados a formar cok está en parte relacionada con la actividad de deshidrogenación de los óxidos de metales pesados. Los depósitos carbonosos resultan en parte de la polimerización de los materiales no saturados, resultante de la deshidrogenación de hidrocarburos por efecto catalítico de los óxidos de vanadio y níquel. 25



229036

El contenido de vanadio y níquel de las partículas de catalizador que comprenden impurezas activadas (esto es, no desactivadas), salientes del horno de descoquización o zona de oxidación (o en entrantes en la zona de pirolisis) se presenta en forma de óxidos de vanadio y níquel. Los análisis químicos se basan en las cantidades de óxido de vanadio y óxido de níquel encontradas en las partículas. Las concentraciones de impurezas, en partes por millón, se refieren a los óxidos de vanadio y níquel. Durante el paso del óxido de vanadio y/o níquel a través de una zona de pirolisis de hidrocarburos, es concebible que una parte de estos pueda ser reducida al estado metálico. La presencia de vanadio y/o níquel metálico puede contribuir a producir el resultado desfavorable que se acusa por un elevado factor incremental de cok. Independientemente del grado eventual de tal formación metálica en la zona de pirolisis con impurezas de óxido de vanadio y/o de níquel poseen un elevado factor incremental de cok, el cual constituye una norma constante y segura de comparación al valorar el catalizador.

Cuando las partículas del catalizador contienen más de 400 y hasta 40.000 partes por millón, de impurezas depositadas en forma de compuestos de níquel y vanadio, se considera deseable desactivar o anular el efecto nocivo de estas impurezas en grado suficiente para obtener un factor incremental de cok inferior a la mitad



229036

del factor incremental de cok que de otro modo sería atribuible a la presencia de tales impurezas en el catalizador.

5 Las impurezas de vanadio y/o níquel son desactivadas por medio de un agente desactivante que puede ser introducido durante la fabricación del catalizador, durante el paso de las partículas a través de la zona de pirolisis, y/o durante una fase de tratamiento especial subsiguiente a la descoquización de las partículas de catalizador y antes del retorno de estas últimas a la zona de pirolisis. El agente desactivante puede combinarse con las impurezas de vanadio y/o níquel de una manera química o casi química, o bien la desactivación puede ser de un carácter más rigurosamente físico.

10

15 Uno de los diversos grupos de agentes desactivantes para depósitos de impurezas de vanadio y/o níquel es elegido de entre el grupo del arsénico, antimónio, bismuto, estaño, plomo, talio, zinc, cadmio, mercurio y compuestos de dichos metales.

20 Varios reactivos aniónicos pueden desactivar impurezas depositadas de vanadio y/o níquel, transformando los óxidos de metales pesados como los sulfuros, fluoruros, cloruros y fosfatos.

25 Un depósito carbonoso puede estar formado sustancialmente sólo sobre impurezas de metales pesados mediante tratamiento preliminar con un hidrocarburo normalmente gaseoso en condiciones de deshidrogenación, por



229036

las cuales un tipo particular de carbón activo se forma en el lugar de las impurezas de vanadio y/o níquel, pero no en el de la actividad de la pirolisis.

5 Según una importante forma de realización de la invención, se introduce el agente desactivante en una de desactivación entre la zona de descoquización y la de conversión de los hidrocarburos.

10 Otra forma práctica de la invención introduce el agente desactivante sobre el catalizador en la zona de pirolisis. El agente desactivante puede ser mezclado con la carga hidrocarburada, o bien introducido por separado en la zona de pirolisis. Si un material del grupo constituido por arsénico, antimonio, bismuto, estaño, plomo, talio, mercurio, cadmio, zinc y compuestos de dichos metales es el agente desactivante introducido en la  
15 zona de pirolisis, la cantidad de agente desactivante debe ser por lo menos 4 veces mayor en peso del contenido de vanadio y níquel de la carga hidrocarburada.

20 En aquellas formas de realización en las cuales el vanadio y el níquel son desactivados por un agente sulfurante introducido en la zona de pirolisis, es importante que la concentración del agente sulfurante sea relativamente grande, constituyendo más del 3% en peso de la carga hidrocarburada.

25 En otra forma aún de la invención, el agente desactivante es incorporado al catalizador durante la fabricación de éste, de manera que las impurezas

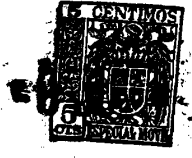


229036

de vanadio y níquel son desactivadas a medida que se van depositando.

5 Ciertos aspectos caracterizan aquella  
forma de la invención en la cual las impurezas de vanadio níquel depositadas sobre una partícula de catalizador son desactivadas por la formación sobre ellas de un  
10 carbón activo. Un gas hidrocarburado que contenga no más de 4 átomos de carbono, elegido entre los del grupo metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, butadieno y sus mezclas, y convenientemente designado como gas hidrocarburado de peso molecular menor de 60,  
15 o como hidrocarburo normalmente gaseoso, se hace pasar sobre las partículas del catalizador limpias de cok a una temperatura elevada en el ámbito de los 900-1300°F (unos 482-704°C). Los óxidos metálicos como los de vanadio y níquel son eficaces para determinar una cierta deposición de carbón activo en el mismo sitio de los depósitos metálicos. Sin embargo, la mayor parte de la superficie catalítica activa de las partículas de catalizador está  
20 por completo sin influenciar por el gas hidrocarburado en estas condiciones de desactivación.

Ciertos aspectos caracterizan asimismo aquella forma de la invención en la cual una carga hidrocarburada conteniendo una concentración relativamente elevada de materiales metálicos pesados es mezclada con un  
25 material conteniendo azufre, para dar una mezcla de por menos el 3% de azufre. El material conteniendo azufre



229036

no diluye grandemente la concentración de metales pesados, que es mayor del 50% de la concentración metálica inicial. El material conteniendo azufre, así empleado como modificador de la carga conteniendo metales pesados, puede ser un mineral bruto de alto contenido de azufre, un residuo de alto contenido de azufre, un producto destilado de alto contenido de azufre, un compuesto de azufre orgánico o mezcla de ellos, sulfuro amónico, sulfhidrato amónico, hidrógeno sulfurado o azufre elemental, u otra fuente similar de azufre adecuada para reaccionar con óxidos de metales pesados para formar sulfuros de metales pesados en condiciones de pirolisis. A menudo es más deseable añadir hidrógeno sulfurado. La mezcla contiene suficiente azufre para dar una proporción de por lo menos 100 a 1 en relación con la de los pesos de azufre a metal pesado.

Aun cuando sean aquí sugeridos varios agentes desactivantes y/o diversas técnicas o combinaciones de técnicas para desactivar depósitos de impurezas de vanadio y níquel, se pueden utilizar otros agentes y/o métodos desactivantes para obtener dicha desactivación sin salir del campo de acción del invento que se refiere a la pirolisis de hidrocarburos en presencia de catalizadores de pirolisis comprendiendo impurezas de metales pesados desactivados, del grupo vanadio y níquel.

Los datos referentes a la pirolisis catalítica resultarán más claros en relación con los resulta-



229036

dos de un ensayo "CAT-A". El ensayo normalizado para  
determinar la utilidad de un catalizador de pirolisis,  
llamado a veces ensayo CAT-A, descrito en un artículo  
de ALEXANDER, Proceedings American Petroleum Institute  
5 (III 27, página 51, (1947)) es el utilizado en varios  
de los ejemplos. Se hace observar que el peso del gas  
(que conviene que sea mayor que 1) es una de las guías  
útiles para determinar el efecto desfavorable de las im-  
purezas depositadas. Aún más útiles, sin embargo, son  
10 los datos referentes a los factores de cok y a los fac-  
tores incrementales de cok, puestos de relieve en los en-  
sayos CAT-A. El factor de cok es la relación entre el  
cok producido en las condiciones experimentales y el cok  
producido en condiciones normalizadas reguladas de mo-  
15 do que se obtenga el mismo rendimiento de bencina.

Como se explica en un artículo titulado  
"Factores gobernantes del envejecimiento de catalizado-  
res de pirolisis", de G.A. MILLS y H.A. SHABAKER, Petro-  
leum Refiner, 30, página 97, son útiles a veces los dia-  
20 gramas (por ejemplo, la figura 7 de dicho artículo) para  
presentar los datos referentes a normas de comparación  
para calcular los factores de cok a base de los datos ex-  
perimentales.

Comoquiera que un factor de cok igual a  
25 1,00 representa aquél que inicialmente era previsto como  
valor óptimo, y que un factor de cok igual a 3,00 es efec-  
tivamente por lo menos dos veces más desventajoso que un



229036

factor de cok igual a 2,00, se ha visto la utilidad de  
emplear el término "factor incremental de cok" que es  
matemáticamente una unidad menor que el factor de cok  
(por ejemplo, a los factores de cok de 1,0, 3,0 y 2,0  
5 les corresponden factores incrementales de cok de 0,0,  
2,0 y 1,0, respectivamente). Así, el factor incremental  
de cok constituye un criterio útil respecto a las tenden-  
cias desfavorables a formar cok que tenga un catalizador  
en las condiciones de prueba normalizadas. Un factor in-  
10 cremental de cok igual a 2,00, por ejemplo, indica una  
coquización desfavorable 4 veces por lo menos más grave  
que un factor incremental de cok de 0,5.

Utilizando un gasoil enteramente priva-  
do de metales pesados, y catalizadores frescos no conta-  
15 minados, se puede regular el rendimiento de bencina por  
medio de las condiciones de pirolisis. La cantidad de  
cok formada depende de la intensidad de las condiciones  
de pirolisis y/o del rendimiento de bencina. Si se ob-  
tiene sólo un 20% de bencina, el cok es casi el 0,7% de  
20 la carga; ipera si resulta el 40% de bencina, casi el 3%  
de la carga forma cok también en condiciones óptimas.  
La cantidad de cok formada en condiciones óptimas pro-  
porciona una norma de comparación para el caso de opera-  
ción en condiciones desfavorables. El "factor de cok"  
25 es un término bien arraigado en la tecnología de la pi-  
rolisis catalítica, para expresar la relación existente  
entre el cok formado en un caso particular determinado



229036

5 y el cok formado en las mencionadas condiciones óptimas con el mismo rendimiento de bencina. En condiciones de pirolisis suave que den un 20% de bencina, si el cok producido fuera el 2,1% de la carga, el factor de cok sería de 3,0, mientras que la producción de un 4,5% de cok podría dar un factor de cok de sólo 1,5 si la producción de bencina fuese del 40%.

10 A causa de la notable resistencia al envenenamiento por los metales pesados que se logra trabajando según los métodos descritos, es posible emplear como material de carga para la zona de pirolisis catalítica una mezcla de hidrocarburos que contenga una cantidad relativamente grande de materiales metálicos pesados. Además ha resultado posible reponer, en ciclo exhaustivo, material bruto destilado a través de la zona de pirolisis catalítica en la que todo el referido material bruto es eventualmente transformado en depósito carbonoso o en productos destilados útiles, a pesar de la presencia de cantidades relativamente grandes de metales pesados en el material bruto.

15

20

La duración útil de las partículas del catalizador viene determinada en parte por la concentración de materiales metálicos pesados en la carga. Aun cuando sea posible emplear una fase de pirolisis de pasada única para el caso de una fracción con un contenido bastante alto (por ejemplo, mayor de 500 partes por millón) de metales pesados, no suele ser conveniente intentar la re-

25



229036

posición en ciclo exhaustivo de residuos conteniendo una proporción extremadamente elevada (por ejemplo, 500 partes por millón) de metales. Los catalizadores se deterioran tan rápidamente en una pirolisis de fase única de un residuo de elevado contenido metálico, como en la reposición en ciclo exhaustivo de un gasoil conteniendo una cantidad moderada (por ejemplo, 1 parte por millón) de metales pesados del grupo vanadio y níquel. Aun cuando el efecto de los metales pesados se reduzca grandemente por medio de un tratamiento de sulfuración, u otro cualquiera desactivante, y aun cuando las partículas de catalizador sulfuradas o desactivadas de otro modo de acuerdo con la invención son inicialmente tan eficaces como los catalizadores de sílice-alúmina enteramente exentos de metales pesados, la utilidad de las partículas de catalizador disminuye a medida que aumenta la concentración de los materiales metálicos pesados sobre las partículas mismas. Así, una partícula de catalizador de sílice-alúmina sobre la cual se han depositado materias contaminantes perjudiciales (o sea vanadio y níquel) en cantidad suficiente para constituir desde luego el 10% en peso de la partícula de catalizador, no puede ser desactivada con eficacia con el tratamiento sulfurante.

**EJEMPLO V:**

Una carga bruta es destilada para extraer bencina y un gasoil de punto de ebullición de 400-500°F (unos 204-288°C). El residuo bruto es mezclado con una corriente de reposición en ciclo y hecho pasar en fase



229036

líquida por un lecho gravitante de partículas calientes de un catalizador de sílice-alúmina. Se emplea vapor tanto en la zona de pirolisis catalítica como en la zona de purga. El hidrocarburo saliente de la zona de pirolisis es sometido a una destilación fraccionada. El producto de fondo, o residuo de esta destilación, suministra una corriente de reposición en ciclo, como consecuencia del cual forma cok, depósitos metálicos y productos destilados. El depósito carbonoso no eliminado por la corriente de purga es llamado cok, y termina por ser eliminado de las partículas de catalizador por combustión en horno.

Las partículas calientes de catalizador parcialmente regenerado, provenientes del horno, son tratadas por un gas sulfurante a unos 1200°F (unos 649°C) antes de volver a la zona de conversión de hidrocarburos. El tratamiento sulfurante es de una duración equivalente al 35% de la del tratamiento con un gas oxidante en el horno. El factor incremental de cok que queda con el método a base de tratamiento sulfurante es, aproximadamente, de un 75% menor que el que se tiene omitiendo el tratamiento sulfurante.

EJEMPLO VI:

Se emplea un material de pirolisis pesado en un complejo de pirolisis catalítica durante un período prolongado hasta que el aumento de producción de cok y gas es casi el doble de su valor inicial. Un exa-



# 229036

men espectroscópico del catalizador de pirolisis acusa una contaminación significativa del catalizador con compuestos que contienen vanadio y níquel. El material de pirolisis pesado empleado en esta operación contiene cantidades superiores a las normales de metales del grupo vanadio y níquel. El catalizador de pirolisis después de atravesar el horno de tostación del depósito carbonoso, es pasado por una cámara desactivante mantenida a unos 900°F (unos 482°C). A través de la zona desactivante se hace pasar una corriente de vapores de plomo, depositándose así plomo en los lugares donde se encuentran las impurezas de níquel. La mayor parte del plomo pasa a través de la zona de desactivación sin alterar gracias a la cantidad relativamente pequeña de metal pesado contaminante que hay sobre el catalizador de pirolisis. Una vez que el catalizador ha pasado algunas docenas de veces a través de la zona de plomo desactivante, el nivel de producción de cok queda estabilizado a un 60% del nivel a que se producía cok antes de comenzar el tratamiento con vapores de plomo. El catalizador conteniendo las impurezas desactivadas por el plomo tiene un factor incremental de cok de aproximadamente un tercio del que presenta el catalizador con impurezas activas. El catalizador que contiene la cantidad relativamente grande de metales pesados desactivados se emplea en la pirolisis del material hidrocarbúrico pesado durante un período prolongado, sin envejecimiento acelerado del catalizador.



1938

**229036****EJEMPLO VII:**

5 Se realizan una serie de pruebas esencialmente iguales a las del ejemplo precedente, empleando otros agentes desactivantes del grupo arsénico, antimonio, bismuto, estaño, plomo, talio, zinc, cadmio, mercurio y sus  
10 compuestos. Otros ejemplos de compuestos volátiles apropiados incluyen arsina, bicloruro de estaño-dimetilo, tricloruro de arsénico y zinc-dimetilo. Los catalizadores contaminados resultan con ellos desactivados dando un factor incremental de coquización inferior a la mitad del que daba el catalizador no tratado.

**EJEMPLO VIII:**

15 Un catalizador que contiene vanadio y/o níquel contaminantes depositados es limpiado de cok en una zona de oxidación, y después tratado con vapores de ácido fosfórico desactivando así los metales pesados contaminantes en grado suficiente para que el factor incremental de cok sea aproximadamente 1/3 del que presenta el catalizador comprendiendo óxidos de metales pesados. La  
20 actividad de deshidrogenación de los depósitos desactivados de fosfatos resulta menor en 1/5, aproximadamente, de la que tienen los óxidos de metales pesados.

**EJEMPLO IX:**

25 Un catalizador contaminado de níquel fué impregnado con una solución diluída de ácido fosfórico y desecado a 266°F (unos 130°C), depositándose así en las pastillas del catalizador un 2%, aproximadamente, en peso



229036

de ácido fosfórico. Este tratamiento provocó inicialmente una disminución aproximada del 100% del factor incremental de cok. Asimismo, al cabo de varios ensayos se obtuvo una reducción del 71,4% en el factor incremental de cok, tal como se registra e indica en el siguiente cuadro de resultados experimentales CAT-A:

	INICIAL	480 PARTES ni POR MILLON	DESACTIVA- DO CON H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Bencina	27,3%	22,4%	23,2%
10 Cok	1,0%	2,5%	1,4%
Gas	3,3%	4,9%	4,6%
Peso específico del gas	1,48	0,72	0,94
Factor de cok	1,00	3,10	1,60
Factor incremental de cok	0,00	2,10	0,60
15 % de disminución			71,4%

- N O T A -

Los puntos de invención, propia no nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción en España, por DIEZ años, son los siguientes:

20



229036

5 1º.- Procedimiento para la pirolisis de fracciones hidrocarbурadas residuales conteniendo materiales hidrocarbúricos pesados que hierven por encima de la temperatura de pirolisis, caracterizado por el hecho de poner en contacto una de tales fracciones en una zona de reacción con una masa móvil de catalizador de pirolisis absorbente sólido, y de añadir a la zona de reacción por lo menos el 25% de vapor en peso de carga hidrocarbурada fresca.

10 2º.- Procedimiento según la anterior reivindicación 1, caracterizado por el hecho de hacer pasar la masa móvil de catalizador de pirolisis sólido a través de la zona de reacción a una velocidad tal que el catalizador atraviesa dicha zona en un período no menor de 15 5 minutos.

3º.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de añadir a la zona de reacción por lo menos el 40% de vapor en peso de la carga hidrocarbурada fresca.

20 4º.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de efectuarse la pirolisis con una proporción en peso de catalizador a aceite superior a 5:1.

25 5º.- Procedimiento según la precedente reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que por lo menos una parte del producto hidrocarbúrico pirolizado formado en la zona de reacción y conteniendo hidrocar-



229036

buros que hierven a mayor temperatura que la bencina, es sometida a ulterior pirolisis catalítica en una segunda zona de reacción separada.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la anterior reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la parte sometida a ulterior pirolisis catalítica es primero liberada de la bencina y de hidrocarburos más ligeros.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la precedente reivindicación 5, caracterizado por el hecho de hacer pasar a la segunda zona de reacción sustancialmente el producto entero de la primera zona de reacción.

15 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 á 7, inclusive, caracterizado por el hecho de que el catalizador de pirolisis está constituido en gran parte por un material granular silíceo de un tamaño de por lo menos 40 mallas.

20 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la precedente reivindicación 8, caracterizado por el hecho de hacer pasar el catalizador a través de la zona de reacción como lecho gravitante compacto.

25 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones 1 á 7, inclusive, caracterizado por el hecho de someter el catalizador a regeneración periódica y conducirlo de nuevo a la zona de reacción.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la anterior reivindicación 10, caracterizado por el hecho de purgar el



229036

catalizador con gas fluyente antes de pasarlo a la regeneración y a una temperatura superior a la del catalizador introducido en la fase de purga.

5  
10  
12<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones 1 á 11, inclusive, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene impurezas de metales pesados del grupo vanadio y níquel, depositadas en cantidad superior a 400 partes de un millón, siendo las impurezas desactivadas en medida que proporciona un factor incremental de cok menor de la mitad de aquel atribuible de otra manera a la presencia de tales impurezas en el catalizador.

15  
13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la precedente reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la desactivación de las impurezas se efectúa por tratamiento con un metal del grupo arsénico, antimonio, bismuto, estaño, plomo, talio, mercurio, cadmio, zinc o con un compuesto de uno de estos metales.

20  
14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la anterior reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que las impurezas depositadas son desactivadas por tratamiento con un agente desactivante apto para formar sales termoestables, elegido entre los del grupo de los sulfuros, fluoruros, cloruros, y fosfatos.

25  
15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la anterior reivindicación 12, caracterizado por el hecho de efectuar la desactivación del metal contaminante a base de



229036

un tratamiento del catalizador con gas sulfurante, una vez regenerado por medio de la combustión del cok del mismo.

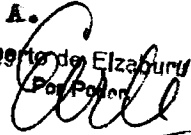
5                    162.- Procedimiento para la pirolisis de residuos de petróleo o de otros hidrocarburos pesados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado por el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10                    La presente Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 JUN. 1956

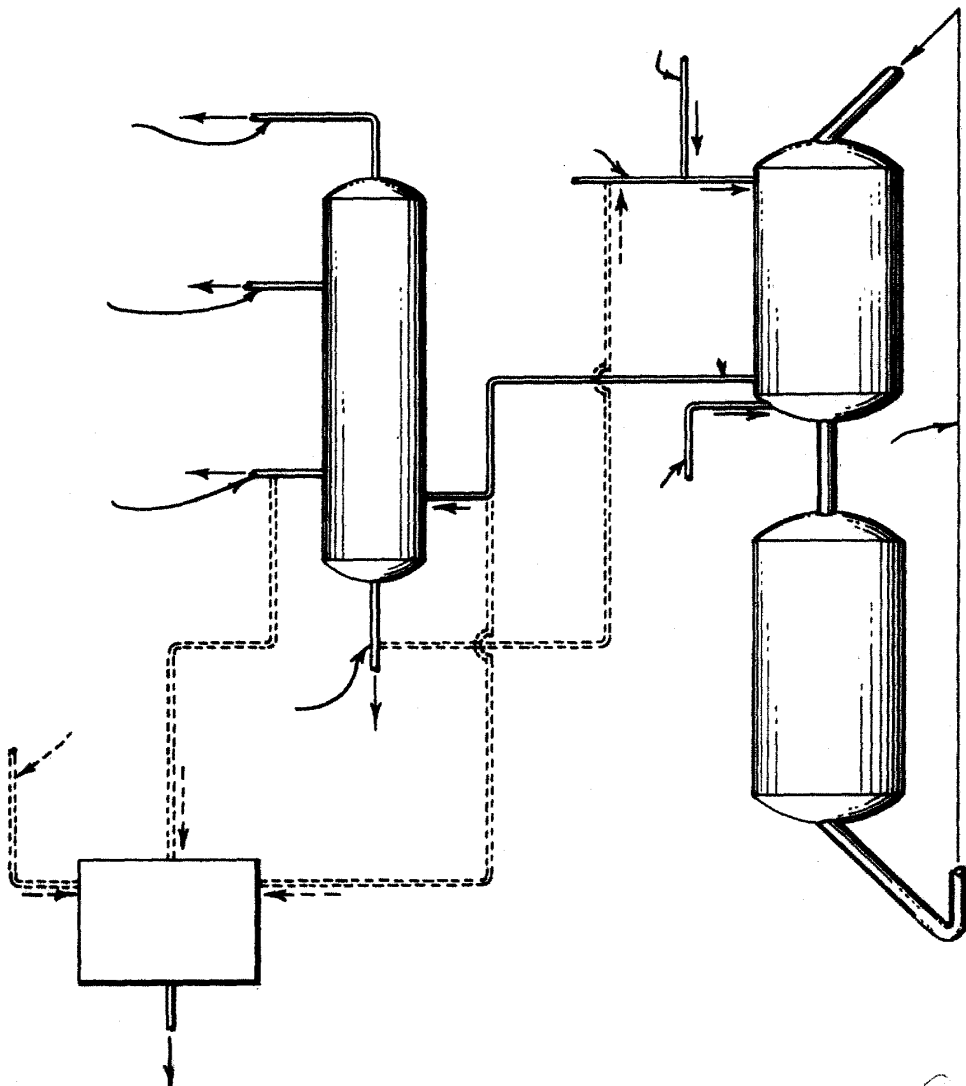
P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder



229036

0143  
8  
CENTIMOS  
0  
C/ES

229036



Alberto de Alzaburu  
Por Poder