

249669

P - 18.304

A 39920 Case D/ 44681/49354

27 OCT. 1959



249669

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 135 East 42nd Street, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA HIDROCONVERSION DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS"

5 La presente invención se refiere a la hidroconversión de hidrocarburos. Más especialmente, se refiere a la hidroconversión apolimérica de hidrocarburos líquidos por contacto del hidrocarburo líquido con un gas que contiene hidrógeno, en condiciones de circulación turbulenta y a temperaturas y presiones adecuadas para convertir al menos una parte del hidrocarburo líquido en productos más valiosos.

En los procesos de hidroconversión conocidos hasta ahora, los rendimientos de productos convenientes más ligeros vie-

249669

21



nen siendo insatisfactorios, en tanto que los rendimientos de productos indeseables, tales como polímeros altos o superiores y coque, vienen siendo antieconómicamente elevados. El tipo de conversión destructivo o de separación ("splitting") puede asemejarse a un quebrantamiento o reducción de viscosidad, proceso .  
5 .  
término suave que se efectúa generalmente a temperaturas de unos 501,7° C y presiones de alrededor de 3,5 kgs/cm<sup>2</sup> manométricos. Una conversión más profunda mediante "cracking" térmico da por resultado la formación de grandes cantidades de polímeros  
10 altos y coque, particularmente en el caso de aceites pesados de petróleo que son líquidos, o parte de los cuales es líquida, en las condiciones de reacción. En estos últimos casos se viene agregando hidrógeno al proceso de cracking térmico en un intento de suprimir la formación de polímeros altos y coque. No obstante, aún con la presencia del hidrógeno, en los procesos de  
15 hidroconversión hasta ahora empleados se vienen todavía obteniendo grandes cantidades de polímeros altos y coque.

En la hidroconversión usual de aceites de petróleo, la reacción principal o de separación se efectúa en grandes reactores que contienen una fase viscosa pesada a través de la cual  
20 se hacen pasar burbujas de hidrógeno relativamente puro. La débil agitación que se tiene en este sistema limitaba la velocidad de progreso de la reacción y, aun cuando la reacción se llevaba a cabo en condiciones suaves, iba acompañada de la producción de grandes cantidades de polímeros altos y coque.  
25

Aparentemente, la razón de que se produzcan los indeseables polímeros altos y coque, aun cuando se agregue hidrógeno, es la de que el hidrógeno no llega al lugar de reacción en cantidades suficientes para reaccionar con los fragmentos activos  
30 producidos por la pirólisis ("cracking") y, como consecuencia,

249669



los fragmentos activos reaccionan entre sí formando polímeros. Cuando la conversión es más profunda, como en el caso de pirólisis a elevadas temperaturas, se viene recurriendo en la práctica de los procesos de hidroconversión anteriores a este invento, a aumentar la concentración de hidrógeno en la zona de reacción. No obstante, esta mayor concentración de hidrógeno no ha hecho satisfactorios los procesos de hidroconversión ya conocidos porque, al aumentar la temperatura, la velocidad de pirólisis aumenta más deprisa que la velocidad de disolución o difusión del hidrógeno en el hidrocarburo y, por consiguiente, incluso con grandes concentraciones de hidrógeno, la reacción de pirólisis progresa más rápidamente que la disolución o difusión del hidrógeno en el lugar de reacción para reaccionar con los fragmentos activos de pirólisis. Como consecuencia, aun cuando la concentración global de hidrógeno en la zona de reacción puede ser elevada, hay muchas áreas de la zona de reacción en las cuales existe una deficiencia local de hidrógeno, bien por no haber éste llegado nunca al área particular en cuestión, o bien por haber sido consumido pero no reemplazado; y, por consiguiente, no se impide la formación de polímeros en los procesos de hidroconversión conocidos hasta ahora.

Nuestro método de llevar a cabo la hidroconversión apolímera de un hidrocarburo líquido es el de someter al hidrocarburo, en íntima mezcla con un gas que contenga hidrógeno, a condiciones de circulación fuertemente turbulenta a temperaturas y presiones elevadas. Tales condiciones pueden obtenerse haciendo fluir los reactivos a grandes velocidades, en forma de corriente confinada, a través de un serpentín o conducto tubular.

La hidroconversión apolímera se efectúa a temperaturas comprendidas entre 426,7 y 816,5° C, preferiblemente entre 482,2

249669



y 593,3° C. Pueden emplearse presiones superatmosféricas comprendidas entre 35 y 1406 kgs/cm<sup>2</sup> manométricas, o más. Se han obtenido resultados satisfactorios utilizando presiones de 70 a 703 kgs/cm<sup>2</sup>. Pueden emplearse tiempos de permanencia comprendidos entre 5 segundos y 2 horas o más. Preferiblemente, el tiempo de permanencia queda limitado entre unos 20 y unos 200 segundos, aproximadamente. Se pueden utilizar caudales de gas de al menos 28,32 m<sup>3</sup> por barril de material de carga, aun cuando se prefieren caudales de 56,63 a 2.832 m<sup>3</sup> por barril de carga. Es conveniente que el gas tenga una elevada concentración de hidrógeno, pero pueden emplearse concentraciones de hidrógeno de sólo un 25% en volumen.

El caudal de alimentación o carga de hidrocarburo, el caudal de reciclado de hidrógeno, el diámetro del serpentín de reacción y las condiciones de presión y temperatura de trabajo tienden todos a afectar a la velocidad de circulación y la turbulencia. Se ha visto que es conveniente expresar la turbulencia en función de la relación o cociente de la viscosidad aparente media de la corriente de circulación,  $\bar{\tau}_m$ , a la viscosidad molecular o cinemática  $\nu$ , o sea,  $\bar{\tau}_m / \nu$ , y referirse a esta relación  $\bar{\tau}_m / \nu$ , como nivel de turbulencia. La viscosidad aparente,  $\bar{\tau}_m$ , de la corriente de circulación es igual a la suma de la viscosidad parásita o de remolinos,  $t_m$ , y la viscosidad cinemática  $\nu$ , lo cual se puede expresar de la forma  $\bar{\tau}_m = t_m + \nu$ . En condiciones de turbulencia,  $t_m$  tiene un valor finito, siendo evidente que si la magnitud de la viscosidad aparente sobrepasa al valor de la viscosidad cinemática en el punto en cuestión, la relación  $\bar{\tau}_m / \nu$  es mayor que la unidad. Para un sistema turbulento dado, se deduce de ello que el valor medio de la relación, expresada por  $\bar{\tau}_m / \nu$ , es mayor que la unidad.

249669



La viscosidad aparente media,  $\bar{t}_m$ , tal como aquí se emplea, viene definida por la ecuación  $\bar{t}_m = \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} t_m dr$ , donde  $r_0$  es el radio del conductor y  $r$  es la distancia en cm a partir del centro del conducto. Mediante sustitución e integración, empleando los parámetros descritos por Corcoran y otros en la revista "Industrial and Engineering Chemistry" vol. 44, pág. 410 (1952), esta expresión  $\bar{t}_m = \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} t_m dr$ , puede escribirse bajo la forma

$$\bar{t}_m = \frac{r_0}{457,2} \sqrt{\frac{r_0 g}{2} \cdot \frac{dp}{dx}}$$

Esta última ecuación se halla expresada en términos que pueden determinarse fácilmente para un sistema dado. En lo que antecede,  $\underline{d}$  representa diferencial;  $\underline{g}$  representa la aceleración de la gravedad, en centímetros por segundo, por segundo;  $p$  representa presión, en kgs. por centímetro cuadrado;  $r_0$  representa el radio del conducto, en centímetros;  $x$  representa distancia, en centímetros;  $t_m$  representa viscosidad parásita, en centímetros cuadrados por segundo;  $\underline{t}_m$  representa viscosidad aparente, en centímetros cuadrados por segundo;  $\bar{t}_m$  representa viscosidad aparente media, en centímetros cuadrados por segundos;  $\underline{v}$  representa viscosidad cinemática, en centímetros cuadrados por segundo; y  $\underline{\gamma}$  representa peso específico, en gramos por centímetro cúbico. Para impedir el taponamiento en el recipiente tubular de reacción se emplean niveles de turbulencia de al menos 25, pero son preferibles niveles de turbulencia comprendidos entre 50 y 1000.

En el proceso descrito, la carga o alimentación de hidrocarburo se mezcla íntimamente con el gas de hidrogenación, y la íntima mezcla de hidrógeno e hidrocarburo permite al hidrógeno alcanzar rápidamente los centros activos formados por pirólisis.

249669 21



5 Mediante reducción de la distancia a que el hidrógeno debe disolverse o difundirse en el hidrocarburo, la hidrogenación de estos centros activos se efectúa suavemente, suprimiéndose la formación de polímeros. Cuando se utilizan aceites más ligeros como carga de alimentación, el aceite puede encontrarse en estado de vapor en las condiciones de reacción. Cuando la carga de alimentación es un aceite pesado en algunos casos permanece, por entero o en parte, líquido en las condiciones de reacción, y, por consiguiente, en este último caso hay dos fases presentes en la zona de reacción.

10

15 Cuando por el mismo conducto fluyen dos fases, es posible tener varios tipos de circulación. Estos diversos tipos son los de circulación o corriente estratificada, sinuosa, en masas compactas alternadas o tapones, en masas distribuidas, anular, en burbujas, espumosa, y dispersa o pulverizada; y están descritos por Baker en la revista "Oil and Gas Journal", 26 julio 1954, pág. 185 y siguientes. En la presente Memoria y en las reivindicaciones finales, al hablar de "mezcla íntima" se tiene la intención de excluir las corrientes de circulación de dos fases de los tipos estratificado, sinuoso, en masas compactas alternadas o tapones, en masas distribuidas y anular.

20

25 Conforme a la presente invención, se habilita un método para la hidroconversión de hidrocarburos líquidos, que comprende la etapa de hacer pasar una mezcla de hidrógeno y un líquido que contiene hidrocarburo, en condiciones de circulación fuertemente turbulenta, por una zona tubular de reacción a una temperatura comprendida entre 426,7 y 816,52 C, una presión de al menos 35 kgs/cm<sup>2</sup> manométricos y un nivel de turbulencia de al menos 25, hasta obtener una parte gaseosa y una parte líquida.

30 Mediante el proceso de la presente invención se puede convertir en gas de caldeo y/o uno o varios productos líquidos

249669



de calidad superior cualquier hidrocarburo líquido tal como re-  
súduos de vacío, keroseno, gasoil de obtención directa, gasoil  
de pirólisis, gasoil fluido de ciclo de cracking catalítico, cru-  
do entero, aceite de esquisto, aceite de arenas alquitranosas,  
5 gasolina de obtención directa y líquidos similares que contengan  
hidrocarburos, obtenidos, por ejemplo, por destilación destruc-  
tiva del carbón; o mezclas de los mismos.

10 Cuando la carga de alimentación es una gasolina de ob-  
tención directa, el producto de reacción es una mezcla de gases  
hidrocarbureados ligeros y un combustible, de índole de octano  
mejorado, para motores. Los gases hidrocarbureados ligeros o el  
combustible de motores pueden someterse luego a combustión par-  
cial para obtener hidrógeno con destino a la hidroconversión apo-  
limérica de nueva carga adicional de gasolina de obtención direc-  
15 ta.

De manera similar, cuando la carga de alimentación es un  
aceite pesado viscoso que ha de ser mejorado hasta obtener un  
aceite más ligero bombeable a temperaturas normales, los gases hi-  
drocarbureados ligeros recuperados del producto de reacción se so-  
20 meten a combustión parcial para obtener hidrógeno con destino a  
la hidroconversión apolinérica de nueva carga adicional de acei-  
te pesado viscoso.

25 Cuando la carga de alimentación a mejorar es un destilado  
intermedio, o cualquier fracción cuyo punto de ebullición se ex-  
tiende hasta más allá del de un combustible de motores, el pro-  
ducto de reacción se compone de gases hidrocarbureados ligeros y  
un producto líquido que puede separarse en una fracción de com-  
bustible de motores y una fracción que contiene carga de alimenta-  
ción no convertida. Si se desea obtener principalmente combusti-  
30 ble de motores, los gases hidrocarbureados ligeros se someten a

249669

21



combustión parcial para producir hidrógeno con destino a la hidroconversión apolimérica, y la alimentación no convertida se puede reciclar a la zona de hidroconversión. Ahora bien, si los productos deseados son combustibles de motores y gas de caldeo, la parte de la carga no convertida se somete a combustión parcial para obtener hidrógeno. En algunos casos puede ser conveniente recuperar una fracción de combustible de motores del producto de reacción y someter tanto los gases hidrocarburados ligeros como el hidrocarburo líquido no convertido a una combustión parcial para la producción de hidrógeno.

El hidrógeno para la hidroconversión apolimérica puede derivarse de una fuente externa o bien puede ser producido por combustión parcial de una parte del producto de reacción con un gas que contenga oxígeno libre. Cuando la carga de alimentación al generador de gas se compone de gases hidrocarburados ligeros no se agrega, de ordinario, vapor de agua. En cambio, cuando la carga de alimentación al generador de gas se compone de hidrocarburos líquidos, la combustión parcial se efectúa generalmente en presencia de vapor de agua. En el generador de gas se introduce con la carga de alimentación oxígeno suficiente para mantener de modo autógeno en el interior del generador una temperatura comprendida entre unos 1204,4<sup>o</sup> C y unos 1760<sup>o</sup> C. Esto se hace introduciendo oxígeno en el generador a razón de, aproximadamente, de 2,9 a 3,6 kilomoles (moléculas-kg) de oxígeno libre por millón de kilocalorías de potencia calorífica bruta de la carga de alimentación del generador de gas.

Cuando se desee convertir, por ejemplo, un destilado intermedio en un gas de caldeo y un combustible de motores, aquella parte del producto de reacción que hierva por encima de unos 204,4<sup>o</sup> C se somete a combustión parcial para obtener el hidrógeno necesario para la hidroconversión apolimérica de

249669



5 una carga adicional de alimentación. Si hay algún metal presente en la carga de destilado intermedio de la unidad de hidroconversión, estos metales se concentran en la parte pesada del producto de reacción y, así, se hallan presentes en la carga de alimentación del generador de gas. Como los constitutivos minerales que dan cenizas son perjudiciales para la vida o duración del revestimiento refractario del generador de gas, la combustión parcial de la parte líquida que contiene constitutivos minerales productores de cenizas se efectúa en condiciones de conversión reguladas.

10

La parte líquida es introducida en la zona de reacción del generador de gas juntamente con una cantidad de oxígeno libre suficiente para reaccionar exotérmicamente con la carga de alimentación manteniendo de manera autógena una temperatura comprendida entre unos 120,4° C y unos 1760° C, y convertir no menos de aproximadamente un 90% ni más del 99,5% del contenido de carbono de la carga en óxidos de carbono. El grado de conversión del carbono puede variar entre estos límites según las cantidades de metales pesados que contenga la carga de alimentación.

15

20 La cantidad de carbono convertido ha de ser al menos de 50 veces, y preferiblemente de 100 veces, los pesos combinados del níquel y del vanadio contenidos en la carga de alimentación, sobre la base del peso de metal contenido en los constituyentes metálicos de la carga. El carbono no convertido procedente del hidrocarburo es liberado en forma de carbono libre. En estas condiciones de conversión de carbono limitada, los constituyentes de la carga que formen cenizas, particularmente las cenizas resultantes de los constituyentes metálicos pesados, se hallan asociadas al carbono, y el compuesto se libera en forma de partículas carbonosas sólidas. Las partículas carbonosas sólidas que con-

25

30

249669 21



tienen los metales pesados son esencialmente inofensivas para el revestimiento refractario del generador de gas.

Más específicamente, la carga líquida de alimentación que contiene constituyentes minerales productores de cenizas, entre los que se incluyen el níquel y el vanadio, es mezclada con vapor de agua y llevada a una zona de reacción compacta, sin relleno. La zona de reacción está exenta de relleno y de catalizador, y tiene un área de superficie interna no mayor de 1,5 veces la superficie de una esfera de volumen igual al volumen de la zona de reacción. En la zona de reacción se introduce un gas, rico en oxígeno, que contiene aproximadamente un 95% de oxígeno en volumen, gas que en ella se mezcla con el vapor de agua y con la carga de alimentación. El generador se puede hacer funcionar a presión atmosférica o a presión superatmosférica. Preferiblemente, el generador se hace funcionar a una presión comprendida entre los límites de unos 7 a unos 42,2 kgs./cm<sup>2</sup> manométricas. La temperatura en el interior del generador de gas se mantiene, de manera autógena, preferiblemente entre los límites de 1371,1 a 1593,3° C.

La cantidad de oxígeno libre suministrada al generador de gas se limita de modo que la conversión de carbono en óxidos de carbono quede limitada al 90 a 99,5% del contenido de carbono de la carga de alimentación de aceite al generador de gas. Por cada millón de kilocalorías de poder calorífico bruto de la carga del generador de gas se le suministran a éste de unos 3,24 a unos 3,42 kilomoles de oxígeno libre.

La cantidad de carbono sin convertir liberada en forma sólida carbonosa en el generador ha de pasar al menos 50 veces, los pesos combinados de los metales, incluidos níquel y vanadio, contenidos en la carga de alimentación, basada en el peso del

249669



21

5 contenido de metal libre en los compuestos de la carga que contiene metal. El carbono libre desprendido en el generador de gas es arrastrado con los productos gaseosos de reacción. Las cenizas procedentes del combustible, particularmente los componentes metálicos pesados, queda esencialmente retenida por completo en el residuo carbonoso.

10 Los gases calientes que salen del generador de gas se encuentran generalmente a una temperatura superior a 1204,4<sup>o</sup> C. Para aprovechar el calor sensible de los gases, es conveniente someterlos a intercambio térmico antes, en el caso de gases que contengan arrastre de carbono, de la operación de lavado. El enfriamiento de los gases puede efectuarse por intercambio térmico bien directo o indirecto. En el primer caso, los gases calientes se pueden hacer pasar en intercambio indirecto de calor con agua o vapor a baja presión. Los gases pueden pasarse así mismo en intercambio térmico indirecto bien con la carga de alimentación de hidrocarburos o bien con la entrada de gas cargado de hidrógeno a la unidad de hidroconversión, para precaldear estos reactivos. Cuando el gas de síntesis vaya a ser utilizado de por sí como gas de hidrogenación, puede someterse a intercambio directo de calor bien con el gas de reciclado o con la carga de entrada de hidrocarburos. Cuando el enfriamiento preliminar de los gases calientes que proceden del generador de gas se haya efectuado por intercambio indirecto de calor, los gases pueden ser lavados después para eliminar las partículas de carbón arrastradas.

25 Para obtener un gas rico en hidrógeno, los productos gaseosos de la combustión parcial se enfrían a una temperatura de unos 110 a 115,6<sup>o</sup> C y se mezclan con vapor de agua hasta dar una relación de agua a CO de 4 o 5 a 1. La mezcla se pasa sobre

249669



un catalizador de óxido de hierro en una vasija de reacción que contiene tres lechos interrefrigerados. La mezcla se introduce en la vasija de reacción a una temperatura de unos 371,1<sup>o</sup> C. En el primer lecho, la temperatura sube a unos 454,4<sup>o</sup> C. Los gases son enfriados después a una temperatura de unos 382,2<sup>o</sup> C antes de hacerlos pasar por un segundo lecho donde la temperatura sube en unos 16,7<sup>o</sup> C. Los gases se enfrían después hasta una temperatura de unos 360 a 371,1<sup>o</sup> C antes de ser introducidos en el tercer lecho, donde se produce muy poco aumento de temperatura. Los gases son enfriados después a 37,8<sup>o</sup> C para dejar que el agua se separe, y se pasan luego a través de un lavador de amina, donde el CO<sub>2</sub> es absorbido. El gas lavado tiene un contenido de hidrógeno de aproximadamente un 95% en volumen. Una parte de este gas, o todo si es necesario, se realimenta o hace pasar de nuevo a la etapa de hidrogenación. El resto, si queda, puede combinarse con los productos gaseosos de la etapa de hidrogenación para obtener un gas adecuado para su empleo como gas.

La invención se podrá comprender más fácilmente por referencia al adjunto dibujo, que representa esquemáticamente un esquema de circulación para la puesta en práctica del invento.

En el sistema se introduce el hidrocarburo líquido por la línea o tubería 21 y, juntamente con el gas de realización procedente de la tubería 22 y el hidrógeno de reposición procedente de la tubería 23, se pasa a la unidad de hidroconversión 24, donde es sometido a hidroconversión apolimérica. El efluente de la unidad de hidroconversión 24 es trasladado por medio de la tubería 26, al separador 25 de alta presión, donde el gas de realimentación es eliminado y devuelto a la unidad de hidro-

249669



5 conversión 24 a través de las tuberías 22 y 21. El material hidrocarburado del efluente es extraído del separador 25 de alta presión por medio de la tubería 36 y llevado al separador 27 de baja presión, donde se obtienen por separación una fracción gaseosa hidrocarbúrica ligera que se retira por las tuberías 28 y 52, una fracción de combustible de motores que se retira por la tubería 29, y una fracción que hierve por encima de unos 204,4<sup>o</sup> C y es retirada por la tubería 30. Los gases de hidrocarburo ligero pueden ser enviados al almacén de gases producidos o bien  
10 al generador de gas 40 por medio de las tuberías 41 y 42. Si se envían al generador de gas 40, los gases de hidrocarburo ligero son sometidos a combustión parcial con un gas oxigenado que se introduce por la tubería 43, y los productos calientes de reacción son retirados del generador de gas 40 por medio de la tubería 44, y enfriados en la unidad de recuperación de calor 32.  
15 El gas enfriado que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono puede ser enviado directamente a la zona de hidroconversión 24 por medio de las tuberías 33, 35, 23 y 21. Cuando los gases efluentes del generador de gas 40 contienen carbono libre, es preferible someter el gas a intercambio de calor en  
20 la unidad de recuperación térmica 32, y trasladar después los gases, por medio de la tubería 33, al lavador 34, donde es eliminado o extraído el carbono. Los gases lavados pueden ser después enviados a la unidad de hidroconversión 24, por medio de las tuberías 46, 47, 23 y 21. El gas sobrante puede ser retirado del sistema por medio de las líneas o tuberías 47, 37, 51 y  
25 52.

30 Cuando se desee llevar a cabo la hidroconversión apolimérica en presencia de un gas rico en hidrógeno, el efluente gaseoso de la unidad de recuperación de calor 32 puede ser envia-

249669

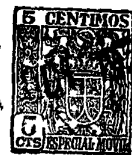


do al convertidor de cambio 48 por medio de la tubería 33, del lavador 34 y de la tubería 46. En el convertidor 48, el efluente es convertido en un gas rico en hidrógeno. El gas rico en hidrógeno es introducido en el lavador 49 por la tubería 50, y el gas lavado puede ser enviado a la zona de hidroconversión 24 por medio de la tuberías 51, 54, 23 y 21. El gas sobrante rico en hidrógeno puede ser retirado del sistema por medio de las tuberías 51 y 52.

Si así conviene, todos los gases de hidrocarburos ligeros producidos mediante la hidroconversión apolimérica pueden ser extraídos del sistema por las tuberías 28 y 52, y la carga de alimentación del generador de gas 40 puede estar compuesta de la fracción que hierve por encima de unos 204,4° C, retirada del separador de baja presión 27 a través de la tubería 30 e introducida en el generador de gas 40 a través de las tuberías 41 y 42. En tal caso es conveniente, en general, agregar vapor de agua por medio de la tubería 56, en cantidad comprendida entre unos 45,3 y 90,6 kg. de vapor por barril de carga de alimentación. Es también posible, cuando el producto final deseado es un gas combustible, volver a pasar la fracción de combustible de motores, del producto de la hidroconversión, a la zona de hidroconversión, y enviar el producto, de punto de ebullición superior al del combustible de motores, al generador de gas.

Cuando la carga de alimentación que se lleva a la unidad de hidroconversión 24 es una fracción de amplio margen de destilación, puede ser conveniente enviar los gases hidrocarbúricos ligeros, retirados del separador 27 de baja presión, a través de las tuberías 28, 52, 41 y 42, al generador de gas 40, donde los gases de hidrocarburos ligeros son sometidos a combustión parcial; retirar una fracción de combustible de motores proce-

249669



dente del separador 27 de baja presión, por medio de la tubería 29; y volver a pasar la fracción que hierve por encima de unos 204,4° C a la unidad de hidroconversión 24, por medio de tuberías 30, 58 y 21.

5 Cuando se desee convertir un aceite pesado viscoso en un líquido que se pueda bombear a temperaturas ordinarias, los gases hidrocarbúricos ligeros extraídos del separador 27 de baja presión se envían al generador de gas 40 a través de las tuberías 28, 52, 41 y 42 y la corriente total de líquido es retirada del separador 27 de baja presión a través de las tuberías 30 y 59. Durante la puesta en marcha del sistema y en algunos casos, en los que los productos no deseados son incapaces de suministrar el hidrógeno necesario para la hidroconversión apolimérica, puede enviarse una parte del material inicial hidrocarbúrico líquido al generador de gas 40 por medio de las tuberías 21 y 42.

10 Para aquellas personas entendidas en la materia resultarán obvias otras diversas modificaciones no específicamente expuestas en lo que antecede.

15 A título meramente ilustrativo se dan los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

25 Este ejemplo ilustra la conversión de un crudo reducido en un combustible de motores de elevado índice de octano.

Un crudo venezolano reducido de las características siguientes:

Gravedad, °API . . . . .	18,7
Viscosidad Saybolt-Furol a 50 . . . .	78
Residuo de carbono, % . . . . .	6,9

249669

21 OCT.



Azufre, % en peso . . . . . 2,3

se introduce en un recipiente tubular de reacción en las condiciones siguientes:

Temperatura media . . . . . 503,9° C.

5 Presión media . . . . . 400 kg/cm<sup>2</sup> manométricos

Nivel de turbulencia. . . . . 110

Caudales de gas:

Hidrógeno de reposición . . . . . 208,8 m<sup>3</sup>n/barril

Gas producido . . . . . 151,3 m<sup>3</sup>n/barril

10 Gas de realimentación . . . . . 524 m<sup>3</sup>n/ barril

Concentración de hidrógeno:

Hidrógeno de reposición . . . . . 94,51%

Gas producido . . . . . 82,74%

Gas de realimentación . . . . . 89,21%

15 Del producto de reacción se obtienen por separación una fracción normalmente gaseosa, una fracción líquida de punto de ebullición igual o inferior a 204° C y una fracción que hierve por encima de 204,4° C. La fracción de combustible de motores, esto es, la que hierve a 204° C o menor, tiene índices de octano, determinados por los procedimientos de investigación de la ASTM

20 (American Society for Testing Materials) de 77,2 libre y 91,7 cuando contiene 0,79 cm<sup>3</sup> de tetraetilplomo por litro, y se obtiene a un rendimiento de 46,68% en volumen, con respecto a la carga de alimentación.

25 El hidrógeno para la conversión apolimérica se obtiene sometiendo a combustión parcial la fracción que hierve por encima de los 204° C.

30 La fracción que hierve por encima de los 204,4° C se introduce en el generador de gas con 107 m<sup>3</sup>n de oxígeno y 90,6 kg de vapor de agua por barril de carga de hidrocarburo, y se

249669



somete a combustión parcial a una temperatura de 1371,12 C y una presión de 23,9 kgs/cm<sup>2</sup> manométricos. Los gases producidos son enfriados, lavados para eliminar el carbono, y mezclados luego con vapor de agua hasta dar una relación de agua a CO de 5 a 1. La mezcla se pasa luego por un catalizador de óxido de hierro para efectuar la reacción modificada del gas de agua, y los gases producidos se pasan por un lavador de amina para eliminar el CO<sub>2</sub>. El gas resultante tiene una concentración de hidrógeno de 94,51% en volumen. De este gas rico en hidrogeno se devuelven a la unidad de hidroconversión 208,5m<sup>3</sup>n por barril de hidrocarburo líquido llevado a la unidad de hidroconversión. El resto del gas rico en hidrógeno se combina con la fracción normalmente gaseosa separada del producto de hidroconversión para obtener un gas combustible de elevado poder calorífico.

EJEMPLO II

En otro ejemplo, un aceite diesel de un margen de destilación de 210 a 346,12 C y que contiene un 74,2% en peso de parafina, un 3,2% en peso de olefinas y un 22,6% en peso de aromáticos, es hidrogenado en condiciones de circulación turbulenta con los resultados indicados en la tabla I.

T A B L A I

<u>Prueba</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
<u>Condiciones de hidrogenación:</u>		
Temperatura de reacción, ° C . . . . .	507,2	560
Presión, Kgs/cm <sup>2</sup> manométricos . . . . .	309,5	303
Radio del recipiente tubular de reacción, r <sub>0</sub> , cm. . . . .	0,396	0,396

249669



Peso específico del fluido circulante a la temperatura y presión de reacción,  
 $\sigma, \text{Kg/cm}^3$  . . . . . 125,8x10<sup>-6</sup> 86,7x10<sup>-6</sup>

Pérdida de carga por unidad de longitud

del recipiente de reacción,  $dp/dx, \text{Kg/cm}^3 \cdot \text{cm}$  2,17 2,50

5 Viscosidad molecular (cinemática) del fluido circulante,  $\nu, (\text{cm}^2/\text{seg}) \times 10^2$  . . . . 1,61 1,61

Viscosidad aparente media,

$$\bar{\nu}_m = \frac{r_o}{457,2} \sqrt{\frac{r_o g}{2} \cdot \frac{dp}{DX}}, \text{ cm}^2/\text{seg}, \quad 1,61 \quad 2,07$$

10 Nivel de turbulencia  $\bar{\nu}_m / \nu$  . . . . . 100 129

Caudal de realimentación de hidrógeno,  $\text{m}^3/\text{barril}$  . . . . . 185 224,5

Pureza del hidrógeno de realimentación, % en volumen . . . . . 65,5 74,1

15 Rendimiento de  $C_4$  a 204,42 C, combustible de motores de punto de ebullición, % en vol. de carga de alim. . . . . 38,3 57,0

Calidad del combustible de motores

Indice de octano, proced. invest. ASTM: libre . . . . . 63,8 87,3

20 Con 0,79 m<sup>3</sup> tetraetilplomo por litro . . . . . 80,4 95,5

Análisis de tipo de hidrocarburo:

Parafinas . . . . . 43,5 59,3

Olefinas . . . . . 43,8 14,3

Aromáticos . . . . . 12,7 26,4

25 Gravedad, <sup>o</sup>API . . . . . 57,5 55,2

Destilación, proc. ASTM:

Punto de ebullición inicial, <sup>o</sup>C . . . . . 41,1 34,4

10% . . . . . <sup>o</sup>C . . . . . 76,7 55,6

50% . . . . . <sup>o</sup>C . . . . . 142,2 99,4

30 90% . . . . . <sup>o</sup>C . . . . . 195,0 175,6

Punto de ebullición final, <sup>o</sup>C . . . . . 211,1 198,9



21 00

249669

EJEMPLO III

5

Este ejemplo ilustra la producción de aproximadamente 5,360.000 metros cúbicos normales por día, de gas de 4450 kilocalorías/m<sup>3</sup>.

Se toma un aceite Diesel de 38,1º API de gravedad, de las características siguientes:

Análisis de tipos de hidrocarburo:

10

Saturados . . . . .	74,19%
Olefinas . . . . .	3,25%
Aromáticos . . . . .	22,56%

Gama de destilación:

15

Punto inicial de ebullición . . . . .	210,0º C
10% . . . . .	236,1º C
20% . . . . .	245,6º C
50% . . . . .	270,6º C
80% . . . . .	303,3º C
90% . . . . .	320,0º C
95% . . . . .	331,1º C

20

Punto final . . . . .	346,1º C
Recuperación . . . . .	98,5%
Residuo . . . . .	1,5%

25

y se introduce en el sistema a razón de 807,7 barriles por hora. De esta cantidad, 548,5 barriles por hora de nueva carga se introducen juntamente con 22.000 m<sup>3</sup> n hora de gas que contiene hidrógeno (cuyo origen se detalla más adelante) en un recipiente tubular de reacción mantenido a una temperatura media de 557,2º C, una presión media de 315 Kgs/cm<sup>2</sup> manométricos y una turbulencia como la indicada por una relación  $\tau_m / v$  de aproximadamente 130.

30

# 249669



El producto se somete a separación dando una parte gaseosa y una parte líquida. La parte gaseosa, que se produce a razón de 43.700 m<sup>3</sup>n/h tiene la composición siguiente:

5	H <sub>2</sub>	41,19% en volumen
	CO	3,35% "
	CO <sub>2</sub>	0,23% "
	N <sub>2</sub>	0,58% "
	CH <sub>4</sub>	18,60% "
10	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13,49% "
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,19% "
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	13,81% "
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,21% "
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,35% "

15

La parte líquida, que asciende a 231,3 barriles/hora, juntamente con 259,2 barriles/hora de nueva carga de alimentación se introducen en un generador de gas mantenido a una temperatura de unos 1398,9° C y una presión de 28,12 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos con 52300 m<sup>3</sup> n de oxígeno y 312.000 kg de vapor de agua por hora. El efluente del generador de gas, después de un enfriamiento indirecto con agua para obtener vapor, es lavado con agua y después pasado, con vapor suficiente para dar una relación de agua a CO de 4:1 o 5:1, a un convertidor de cambio. El gas producido, después de enfriado y de haberle extraído el CO<sub>2</sub>, tiene, al análisis, la composición siguiente:

25

30

H <sub>2</sub>	94,2% en volumen
CO	3,9% "
CO <sub>2</sub>	0,1% "

249669



N <sub>2</sub>	0,6% en volumen
CH <sub>4</sub>	1,2% "

5 y es producido a razón de 201,500 m<sup>3</sup>n/h. De esta cantidad, 179000 m<sup>3</sup>n/h se combinan con la parte gaseosa recuperada del reactor tubular para obtener un gas de poder calorífico de 4,450 kcal/m<sup>3</sup>, y el resto, que asciende a 22500 m<sup>3</sup>n/h es enviado con nueva carga de alimentación adicional al reactor tubular como antes se ha dicho.

10

#### EJEMPLO IV

15 Una gasolina ligera de obtención directa de una gravedad de 82,2°API, una presión de vapor (Reid) de 0,9 Kgs/cm<sup>2</sup> abs., una gama de destilación de 29,4 a 121,1° C y un índice de octano de 55 libre, se introducen a razón de 2000 barriles por día con 57300 m<sup>3</sup>n de un gas que contiene 95,7% de hidrógeno más aproximadamente 154600 m<sup>3</sup>n de hidrógeno de realimentación por día en una zona tubular de reacción a una temperatura de 565,6° C, una presión de 20 105,4 Kgs./cm<sup>2</sup> y un nivel de turbulencia de 30. El efluente de la zona de reacción se pasa a un separador de alta presión mantenido a una presión de 91,5 kg/cm<sup>2</sup>. El exceso de calor procedente de este separador asciende a 218200 m<sup>3</sup>n por día de un gas que contiene 45% de hidrógeno y tiene una potencia calorífica de 8250 kcal/m<sup>3</sup>. 25 De esta cantidad se devuelven 154600 m<sup>3</sup>n por día a la zona de reacción de circulación turbulenta, siendo el resto, esto es, 63600 m<sup>3</sup>n por día, retirados para su uso en la mezcla de un gas combustible. El residuo procedente del separador de alta presión se pasa después a un separador de presión intermedia, mantenido a una presión de 30 unas 28,12 Kgs/cm<sup>2</sup> manométricos. El exceso de calor obtenido del

249669



5 separador de presión intermedia asciende a 11670 m<sup>3</sup>n por día, de un gas que contiene un 12,3% en volumen de hidrógeno y tiene una potencia calorífica de 12.000 kcal m<sup>3</sup>. El residuo procedente del separador de presión intermedia es enviado a un separador de baja presión mantenido a 10,2 kg/cm<sup>2</sup>, del cual se extrae como exceso de calor un producto gaseoso que asciende a 41800 m<sup>3</sup>n por día de un gas que tiene la composición siguiente:

10	H <sub>2</sub>	0,7% molar
	CH <sub>4</sub>	9,8% "
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	26,5% "
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	38 % "
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	23,4% "
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,2% "
15	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,4% "

20 y que tiene una potencia calorífica de 19.650 kcal/m<sup>3</sup>. Este gas se separa después en una fracción, que incluye hidrocarburos C<sub>3</sub> y más pesados, y asciende a 680 barriles de gas de petróleo licuado. El material ligero, que asciende a 15480 m<sup>3</sup>n por día, es mezclado con el gas recuperado del separador de alta presión y con el gas recuperado del separador de presión intermedia obteniéndose un volumen total de gas de 90750 m<sup>3</sup>n de un gas que tiene una potencia calorífica de 9660 kcal/m<sup>3</sup>. Este gas se mezcla después con 270500 m<sup>3</sup>n de hidrógeno para obtener 361250 m<sup>3</sup>n por día de un gas que tiene una potencia calorífica de 4450 kcal/m<sup>3</sup>. El residuo procedente del separador de baja presión asciende a 965 barriles por día de una gasolina estabilizada que tiene un margen de destilación de 38,9 a 171,1 y un índice de octano de 81,4 libbre y 96 al contener 0,79 cm<sup>3</sup> de tetraetilplomo por litro.

25

30

249669 21



N O T A

5 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª. - Un método para la hidroconversión de hidrocarburos líquidos, que se caracteriza por hacer pasar una mezcla de hidrógeno con un líquido que contiene hidrocarburo, en condiciones de circulación fuertemente turbulenta, por una zona tubular de reacción a una temperatura comprendida entre 426,7 y 816,5º C, una presión de al menos 35 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos y un nivel de turbulencia de al menos 25, hasta obtener una parte gaseosa y una parte líquida.

15 2ª. - Un método conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el nivel de turbulencia está comprendido entre 50 y 1000.

20 3ª. - Un método conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que una parte del producto de hidroconversión se somete a combustión parcial para obtener un gas que contiene hidrógeno.

25 4ª. - Un método conforme a la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que parte de dicho gas que contiene hidrógeno se emplea para formar una mezcla de carga o alimentación con más líquido que contiene hidrocarburos.

5ª. - Un método conforme a la reivindicación 3 ó 4, y particularmente para la obtención de gas de caldeo, caracterizado por el hecho de que una parte líquida del producto de hidroconversión se somete a combustión parcial para producir un gas que contiene

249669



hidrógeno, y una parte gaseosa del producto de hidroconversión se recupera en forma de gas de caldeo.

5 6º. - Un método conforme a la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que parte del gas que contiene hidrógeno se combina con la parte gaseosa para obtener un gas de caldeo de una potencia calorífica predeterminada.

10 7º. - Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el producto de hidroconversión se separa en una parte gaseosa, una parte de combustible para motores, y una parte que hierve por encima de la gama de ebullición del combustible de motores.

15 8º. - Un método conforme a la reivindicación 7 y particularmente para la obtención de combustible de motores, caracterizado por el hecho de que dicha parte gaseosa y/o la parte que hierve por encima de la gama de ebullición del combustible de motores se someten a combustión parcial para obtener un gas que contiene hidrógeno, siendo este gas que contiene hidrógeno enviado a la zona tubular de reacción.

20 9º. - Un método para la hidroconversión de hidrocarburos líquido.

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

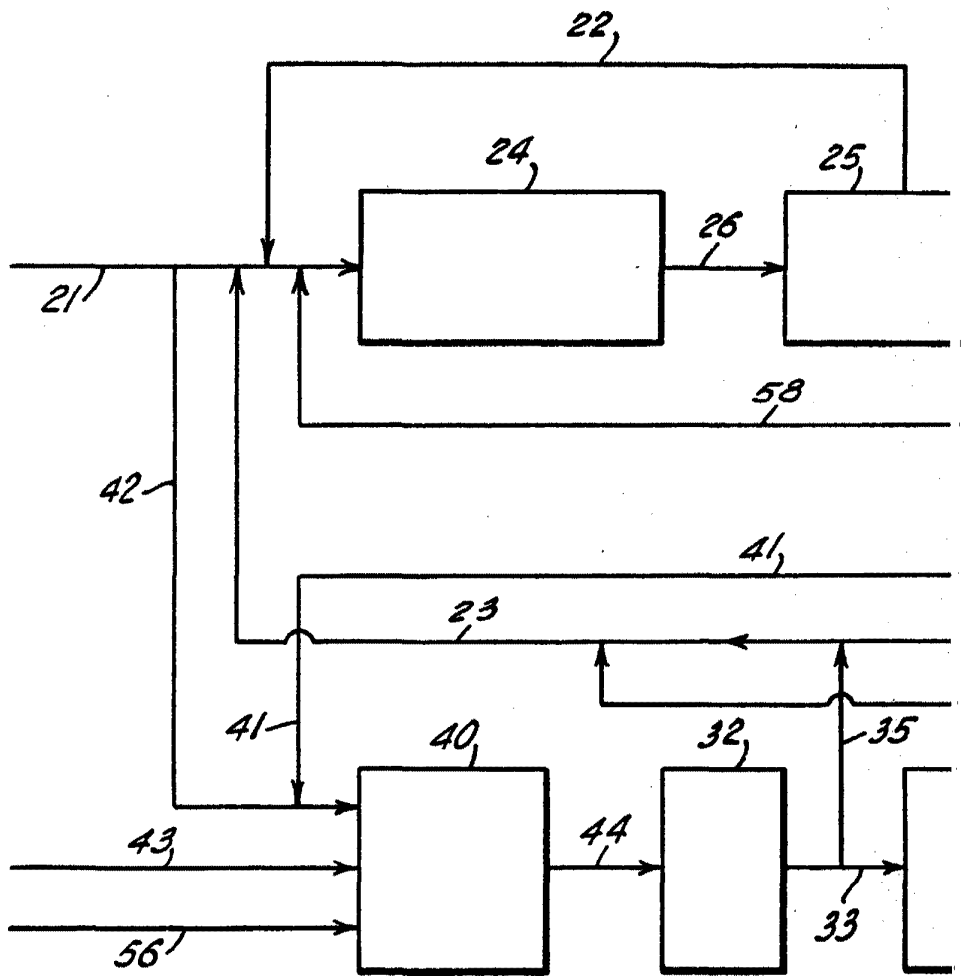
25 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 OCT. 1959

P. A.

Alberto de Ezabura  
Escriba



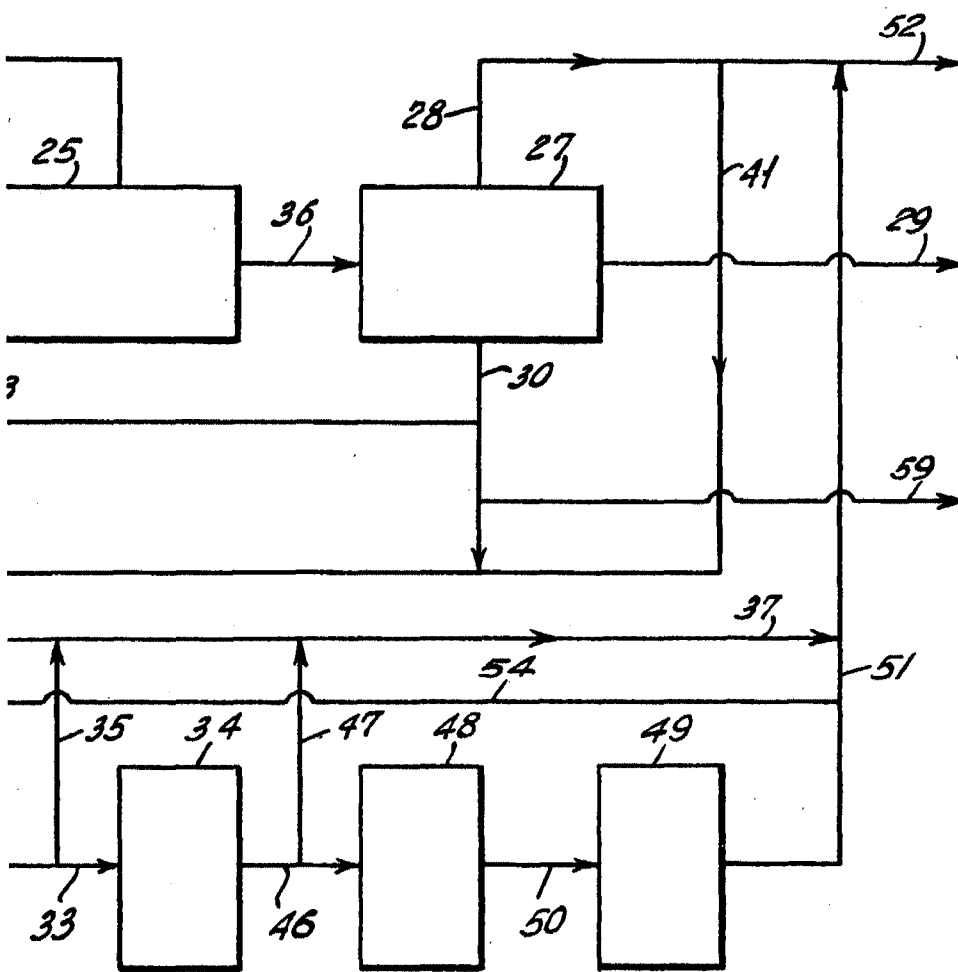
SPAIN

Escala variable

I/I



249669



*[Handwritten signature]*