

17



PATENTE DE INVENCIÓN

O.S.16.049/17.412

252720

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención directa de gasolina de petróleo crudo y residuos de petróleo crudo".

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G., entidad alemana, domiciliada en Ludwigshafen a.Rhein, Alemania.

=====

La obtención de gasolina de petróleos crudos o residuos de petróleo crudo, especialmente de aquellos que son pobres en asfalto y ricos en hidrógeno, mediante hidrogenación a presión catalítica se efectuaba prácticamente hasta ahora tratándolos primeramente en la así

5.



5. llamada fase pastosa, en caso dado agregando catalizadores finamente distribuidos, destilando el producto de reacción y retornando las partes de petróleo pesado a la fase pastosa hasta que la parte de petróleo de alto punto de ebullición se haya transformado ampliamente en aceite medio. De los productos destilados de bajo punto de ebullición se hidrogena previamente el petróleo medio para eliminar las sustancias perjudiciales al catalizador de la siguiente etapa de hidrogenación y a continuación
10. se hidrogena a presión en la fase gaseosa y transformado aquí en gasolina. Hasta ahora se creía imprescindible la elaboración de petróleos crudos en por lo menos dos etapas porque la segunda etapa, que conduce a la gasolina, por lo general contra las separaciones carbonosas se emplean catalizadores altamente sensibles, que con el empleo directo de petróleos crudos rápidamente perderían su eficacia catalítica.

20. Se ha descubierto ahora que los petróleos crudos pobres en asfalto y ricos en hidrógeno o residuos de petróleo crudo, es decir aquellos materiales iniciales que también en la destilación en vacío no dan un residuo destilable, con eficacia de larga duración de los catalizadores, se pueden transformar ampliamente en gasolina en una sola etapa mediante hidrogenación a presión, si
25. los materiales iniciales a 400 hasta 550° y presiones de más de 200 atm, se conducen a través de catalizadores disueltos fijamente en la cámara de reacción que se componen de silicatos naturales o artificiales, gel de sílice o tierra arcillosa, en tales cantidades que estén
30. provistas de una pequeña cantidad de un compuesto de

- 3 - 252720

1706



- molibdeno o wolframio y convenientemente una cantidad más pequeña aún de un compuesto de cromo, níquel, cobalto, o hierro y ésto, de manera, que en un solo paso, con una formación de gas (metano, etano) de menos de 6% en peso, por ejemplo unos 2 a 4 % (referido al material inicial empleado), en el producto de reacción estén contenidos por lo menos 35 % de gasolina, convenientemente más, por ejemplo más de 40 % de gasolina, pero como máximo se produzcan inos 65 % de gasolina, retornándose las partes que hierven por encima de la gasolina. Aquí se han de obtener más de un 80 % en peso de gasolina, por ejemplo 85 % y más de gasolina o más de 90 % de gasolina y gas líquido. Como carga entran prácticamente 0,2 hasta 1,5 kg. por litro de catalizador y hora en consideración, especialmente 0,5 kg. hasta 1,2, por ejemplo 0,8 hasta 1,0 kg. por litro de catalizador y hora. Aquí se emplea hidrógeno o gas que contenga a éste en una cantidad de 1 hasta 4, especialmente 1,5 hasta 3,5 m³ por kg. de material inicial. Como materiales iniciales pueden entrar en consideración por ejemplo, petróleos crudos del Oriente Medio o petróleos crudos alemanes. Deberán ser ricos en hidrógeno y no contener menos de 12 % de hidrógeno y no más aproximadamente 2% de asfalto según Holde.
5. 10. 15. 20.

- Como catalizadores se emplean en este procedimiento silicatos naturales, tales como tierra decolorante ó silicatos precipitados artificiales, ventajosamente con un valor pH entre 1 y 6,5 de solución de silicato de potasa, especialmente silicatos de cinc-magnesio y/ó de aluminio, tierras arcillosas artificiales o naturales especialmente aquéllas que se obtienen por precipitación
25. 30.

252720



y peptización. Estas tierras arcillosas pueden estar mezcladas con 10 hasta 50 %, especialmente 3 hasta 20 % de ácido silícico activo o silicatos.

Para la obtención de la tierra arcillosa activa se parte por ejemplo de las soluciones acuosas de las sales de aluminio que se precipitan con amoníaco. Es conveniente efectuar la precipitación en un recipiente agitador.

- Si se parte de una solución de aluminato
10. alcalino, entonces el hidróxido se precipita mejor mediante adición de ácido, hasta que se alcance un valor pH inferior a 7. El hidróxido separado se libera mediante lavado prácticamente del alcali. La precipitación así obtenida se peptiza con ácido, en caso dado después de
 15. un secado previo, a una masa o lodo, se moldea, se seca y mediante cuidadoso calentamiento a 450 hasta 500° se activa. Para la peptización, así como para la precipitación de la solución de aluminato se emplea con especial ventaja ácido nítrico. Además, para la obtención de la
 20. tierra arcillosa, se puede verter la solución de sal de aluminio y el agente de precipitación, sin calentamiento previo, en un recipiente correspondientemente calentado a alta temperatura o en un líquido correspondientemente calentado a una temperatura elevada. Aquí es necesario
 25. que se mantengan las temperaturas por encima de los 80° por ejemplo de 85 hasta 100° y un valor pH entre 7 y 10. Pero también se pueden emplear temperaturas por encima del punto de ebullición de la mezcla de reacción a
 30. temperatura atmosférica, trabajando en un recipiente cerrado, por ejemplo bajo presiones de 5 atm., y más.

252720



- Estas substancias vehículo se proveen con soluciones acuosas de compuestos de molibdeno y/ó wolframio, por ejemplo molibdato amónico, y simultáneamente o a continuación se impregnan con soluciones de sales de cromo, níquel, cobalto, o hierro. Las substancias vehículo se pueden, antes de proveerlas con los compuestos metálicos mencionados, tratar previamente con ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico ó ácido fluorhídrico. El tratamiento con ácido se puede efectuar
5. asimismo después de la aplicación de los compuestos metálicos. Por lo general se emplean 0,5 hasta 20 % y más del compuesto molibdénico y/ó compuesto wolframio, referido al catalizador total. De los compuestos de cromo, níquel, cobalto, o hierro se emplea generalmente
 10. 5 - 50 % referido a la cantidad de compuesto de molibdeno o wolframio empleada en cada caso. En presiones relativamente bajas, por ejemplo 200 hasta 400 atm. se emplean como vehículo especialmente silicatos obtenidos sintéticamente o tierras arcillosas muy activas tales como se
 15. obtienen por ejemplo por precipitación por encima de 80° y un pH de 7 hasta 10 o por peptización, ventajosamente en mezcla con ácido silícico activo o silicatos, a veces también con tierras decolorantes previamente
 20. tratadas con ácido fluorhídrico. A presiones por encima de unas 350 hasta 450 atm. se pueden emplear también los
 25. silicatos naturales, tales como tierra decolorante, que en caso dado están previamente tratadas con ácidos minerales, especialmente ácido fluorhídrico, o tierras arcillosas activas obtenidas en forma conocida o bauxita
 30. activa.



- En el presente procedimiento se ajustan ahora para el petróleo a elaborar la temperatura que se encuentra entre 400 y 550°, la presión que se encuentra entre 200 hasta unas 800 atm. y la carga dentro de los márgenes indicados, así como la cantidad de los compuestos metálicos sobre el vehículo de tal manera entre sí, que con una sola pasada queden contenidos por lo menos unos 35% de gasolina en el producto de reacción y del material inicial no se formen más de 65 % de gasolina. Para la ejecución del procedimiento es aquí ventajoso seleccionar el óptimo de la cantidad del compuesto metálico catalíticamente eficaz sobre el vehículo. Cuanto más baja sea la presión tanto más compuesto metálico ha de contener el vehículo, a presiones más elevadas por el contrario, es ventajoso emplear menos cantidad del compuesto metálico. Así pues, en la elaboración de petróleos con un contenido de hidrógeno de 12 hasta 13 % y un contenido de asfalto según Holde inferior a 1 % a 200 hasta 350 atm. se selecciona un vehículo compuesto de tierra arcillosa activa y ácido silícico activo con 10 hasta 25 %, especialmente 12 hasta 20 % de compuestos de molibdeno o wolframio y a una presión entre 350 y 800 atm. una tierra decolorante como vehículo previamente tratada en caso dado como ácido fluorhídrico que esté provista con 0,5 hasta 15 %, especialmente 3 hasta 7 % de compuesto de molibdeno o de wolframio. En ambos casos se lograrán con mayor contenido en compuesto metálico un resultado peor. La adición de compuestos de cromo, níquel, cobalto o hierro se recomienda especialmente a presiones por debajo de 450 atm. mejor aún por debajo de 350 atm. Las partes que hierven
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



más alto que la gasolina se retornan, de manera que el material inicial se transforme, a excepción de pocos porcientos, en gasolina o gasolina y gas líquido.

- Si además de gasolina se desea algo de aceite
5. diesel, entonces se puede extraer continuamente del producto de reacción aproximadamente tanto aceite medio como desde un principio había contenido el material inicial, como máximo sin embargo, referido al contenido total de aceite medio del producto final, unos 10% de peso más.
 10. Hasta máximo aproximadamente 10% referido al aceite medio formado se pueden extraer también cuando el material inicial no contenga ningún aceite medio. En este modo de trabajo se han de escoger las condiciones de trabajo también de manera que más del 80%, especialmente más del
 15. 85% de la parte restante, se transformen en gasolina o más del 90% en gasolina y gas líquido. Mediante esta extracción de aceite medio se aumenta el porcentaje de las partes líquidas en la cámara de reacción, de manera que por esta razón no se sobrepasa el límite mencionado
 20. superior de aproximadamente 10%.
- En la ejecución práctica del procedimiento se presenta en la cámara de reacción una fase mixta de materias líquidas y vaporosas o gaseosas. Aquí se ajustarán convenientemente las condiciones de reacción dentro
25. de los límites indicados de manera que en la fase líquida en la cámara de reacción no se encuentre más de un 35% del material inicial, mejor aún no más del 20%. Para lograr esta condición con toda seguridad, es decir, para mantener reducida la parte líquida en la cámara de reacción se
 30. recomienda, en caso dado, agregar tales aceites que bajo

252720

17



bajo las condiciones de reacción se evaporan totalmente, por ejemplo aceite medio.

5. Es sorprendente que con este procedimiento los catalizadores se mantegan con larga duración aunque los materiales iniciales contienen compuestos de elevado peso molecular que durante la destilación conducen a residuos en forma de cok.

10. La amplia transformación de los aceites, que entran en consideración para el presente procedimiento, en gasolina con una larga duración simultánea de los catalizadores, sin embargo, solo se logra si con una sola pasada se producen aproximadamente 65% de gasolina y en el producto final están contenidos 35%, mejor más aún, de gasolina. Si aquí se forma demasiado poca gasolina entonces decrece la duración del catalizador. Si se produce más del 65% de gasolina entonces baja el rendimiento y se presenta el peligro de la sedimentación de cok sobre el catalizador.

20. También en la forma de trabajo conocida de tratar los aceites en dos etapas, donde en la primera etapa bajo retorno el aceite pesado se transforma en aceite medio y éste en una etapa ulterior en gasolina, la duración de los catalizadores en la primera etapa es inferior a la del presente procedimiento.

25. Para no perjudicar el efecto de los catalizadores por la sedimentación de componentes inorgánicos (cenizas) de los materiales iniciales en el curso del tiempo, se pueden disponer delante de estos, para descenizarlos, materias en trozos, granuladas o moldeadas, especialmente anillos Raschig, cuya temperatura se mantiene en las

30.

252720



- proximidades o a la temperatura de reacción. Estos materiales antepuestos se componen convenientemente de materiales indiferentes, tales como fragmentos de arcilla, anillos Raschig de arcilla o metal, por ejemplo aluminio.
5. Para retirar la ceniza es conveniente, antes de la hidrogenación a presión, conducir los materiales iniciales con hidrógeno o un gas hidrogenoso, tal como gas de alumbrado, gas de agua, gas de cracking, gas de horno de cok, o gas "de baja temperatura" bajo presiones de
10. 5 hasta 300 atm. a temperaturas de ventajosamente 330 hasta 450°, especialmente 350 hasta 420° C sobre materiales de gran superficie. Como materiales de gran superficie entran en consideración materiales porosos o no porosos en forma de superficie grande, por ejemplo, como anillos Raschig o en forma de otros cuerpos de relleno; como
15. ejemplo sean mencionados materiales cerámicos, tales como porcelana o arcilla, o materiales metálicos, por ejemplo acero al cromo, además piedra pomez, tierras de blanqueo o silicatos obtenidos artificialmente. De especial
20. ventaja es si la cámara de reacción, que contiene los materiales de gran superficie, se mantiene en gran parte vacía debiendo el espacio libre ser aproximadamente 40%, ventajosamente 50% hasta un 70% del espacio de la cámara de reacción total. Esto se consigue por ejemplo empleando
25. los materiales indicados, como ya señalado, en forma de anillos adecuados u otras formas amplias que forman superficies.

EJEMPLO

30. Un petróleo del Oriente Medio con un peso específico de 0,838 y aproximadamente 20% de gasolina, 36% de

252720



- aceite medio y 44% de residuos se conduce, después de separar la gasolina, con una carga de 1 kg. por litro de cámara de catalizador y hora a una presión de 500 atm. y una temperatura de 460° junto con m³ de hidrógeno por kg. de aceite y hora sobre un catalizador moldeado. Este se compone de una tierra decolorante del comercio, que a temperatura de ambiente se trató con 10% de ácido fluorhídrico durante $\frac{1}{2}$ hora agitando, a continuación se secó y moldeó. Esta tierra decolorante se impregnó con una solución de molibdato amónico y esto en una cantidad tal que el catalizador terminado contenía 5% de óxido de molibdeno, y se calentó a 400 hasta 450°. Al pasar una sola vez se obtiene un producto líquido que se compone de 40% de gasolina y 60% de productos que hierven por encima de la gasolina. Estos últimos se retornan al recipiente de reacción. Con este modo de trabajo se obtienen del petróleo crudo 89% en peso de gasolina y 9% en peso de gas líquido. En total se obtienen de 100 partes en peso de petróleo crudo 98 partes en peso de combustible.
5. Con este modo de trabajo la duración de vida del catalizador es de aproximadamente medio año. Si la ceniza del petróleo crudo se extrae mediante anteposición de un horno provisto de anillos Raschig de arcilla o del mismo catalizador delante de uno o varios hornos llenados con catalizador, entonces aumenta la duración de vida del catalizador a 1 año y más.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi
- 30.

17 OCT. 1959



252720

5. cada una son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Alemania con fecha 1 de Diciembre de 1950, nº B 12767 IV d/120, y 8 de Julio de 1953, nº B 26399 IV c/23b, acogiéndose a los beneficios que concede el Convenio Hispano-alemán de fecha 19 de Febrero de 1959 y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención directa de gasolina de petróleos crudos y residuos de petróleo crudo"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1º.- Procedimiento para la obtención directa de gasolina de petróleos crudos o residuos de petróleo crudo pobres en asfalto y ricos en hidrógeno, mediante hidrogenación a presión catalítica caracterizado porque los materiales iniciales, a 400 hasta 550º y a presiones de más de 200 atm. convenientemente de 300 hasta 800 atm. y cargas de 0,2 hasta 1,5 kg. por litro de catalizador y hora, bajo ajuste de estas condiciones, se conducen sobre catalizadores dispuestos fijamente en la cámara de reacción que están compuestos de silicatos naturales o artificiales, gel de sílice o tierra arcillosa, que están provistos con una cantidad pequeña de compuestos de molibdeno y wolframio y convenientemente una cantidad más pequeña aún de un compuesto de cromo, níquel, cobalto o hierro, de manera que al pasar una vez, con una formación de gas de menos de 6% en peso, por lo menos están contenidos 35% en peso de gasolina en el producto de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

252720



5. reacción y como máximo se producen aproximadamente 65% en peso de gasolina, retornándose las partes que hierven por encima de la gasolina, de manera que en total más de 80% en peso del material inicial, convenientemente más del 85%, se transforma en gasolina o más del 90% en gasolina y gas líquido.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque con presiones de 200 hasta 350 atm. el vehículo se proveyó con 10 hasta 25%, especialmente 12 hasta 20% del compuesto de molibdeno y del compuesto de wolframio y con presiones de 350 hasta 600 atm., con 0,5 hasta 15%, especialmente 3 hasta 7% de los compuestos metálicos mencionados (referido al catalizador total).

15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizado porque el hidrógeno o gas hidrogenoso se emplea en tales cantidades que por cada kilo de material inicial entran 1 hasta 4 m³, especialmente 1,3 hasta 3,5 m³ del gas.

20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque el producto de reacción se extrae continuamente aproximadamente tanto aceite medio como de un principio estaba contenido en el material inicial, sin embargo como máximo, referido al contenido de aceite medio total del producto que sale de la cámara de reacción

25. aproximadamente 10% en peso más, transformándose más del 80% de la parte restante en gasolina o más del 90% en gasolina y gas líquido.

30. 5ª. Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en materiales iniciales libres de aceite medio del producto de reacción se extrae como

252720

17 OCT 1959



máximo continuadamente 10% de aceite medio del producto que sale de la cámara de reacción, transformándose más del 80% de la parte restante en gasolina y más del 90% en gasolina y gas líquido.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª hasta 5ª, caracterizado porque las condiciones de reacción se seleccionan dentro de los límites sindicados de manera que en la cámara de reacción no se encuentre presente más del 35%, convenientemente no más del 20% del material inicial en la fase líquida.

7º.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque para mantener reducida la parte líquida en la cámara de reacción se agregan adicionalmente tales aceites a ésta que bajo las condiciones de reacción se evaporan totalmente.

8º.- Procedimiento para la obtención directa de gasolina de petróleos crudos y residuos de petróleo crudo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G.

J. BÓMEZ ACEBO Y MODER
P. P.