

271857



9 DIC. 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 9 de Noviembre de 1961, con el Nº 271.857

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN ACEITE HIDROCARBONADO DE ELEVADO PUNTO DE EBULLICION EN PRODUCTOS HIDROCARBONADOS MAS VALIOSOS DE MENOR PUNTO DE EBULLICION".

El presente invento se refiere a un procedimiento en una sola fase para la conversión de aceites hidrocarbonados de alto punto de ebullición en productos hidrocarbonados de punto de ebullición menor, más valiosos, por hidrocrqueo catalítico. Más específicamente, el presente invento tiene por objeto un procedimiento de hidrocrqueo catalítico para la producción de hidrocarburos que hierven dentro de los límites de ebullición de la gasolina normal, al mismo tiempo que se aumenta al máximo la producción de hidrocarburos que hierven dentro de los límites de los destilados medios, utilizando como material de

5

10

271857



partida un aceite hidrocarbonado que hierve a temperatura por encima de las de los límites de ebullición de la gasolina y de los destilados medios. El procedimiento del presente invento es particularmente adaptable a la conversión de aceites hidrocarbonados pesados contaminados por la presencia de compuestos de azufre y de nitrógeno en cantidades importantes.

El hidrocraqueo, al que también se denomina comunmente "hidrogenación destructiva", o "craqueo catalítico en presencia de hidrógeno", origina un cambio definido en la estructura molecular de los hidrocarburos que se están tratando, y puede designarse como craqueo bajo condiciones de hidrogenación tales que los productos de punto de ebullición menor de las reacciones de conversión son sustancialmente más saturados que cuando no hay presente hidrógeno. Los procedimientos de hidrocraqueo se emplean muy frecuentemente para la conversión de una gran variedad de alquitranes de hulla y aceites hidrocarbonados residuales pesados, con el fin de producir productos saturados de punto de ebullición menor, incluyendo tales productos, hasta un cierto punto, fracciones intermedias adecuadas para utilización como combustibles domésticos y fracciones de gasoil más pesadas adecuadas como lubricantes. La técnica de tratamiento preferida abarca la utilización de una composición catalítica que tiene un elevado grado de actividad de hidrocraqueo selectivo. El uso de una composición catalítica en el procedimiento de hidrocraqueo proporciona una medida de control, por el cual las reacciones de craqueo que se están realizando se hacen más selectivas desde el punto de vista de la obtención de un rendimiento incrementado de producto normalmente líquido que tiene características químicas y físicas mejoradas. Para un procedimiento de hidrocraqueo catalítico, es de gran importan-

271857



cia conseguir una acción catalítica efectiva a lo largo de un amplio período de tiempo.

El hidrocraqueo selectivo es de particular importancia cuando se tratan hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que tienen puntos de ebullición normales a temperaturas por encima de los límites de ebullición de la gasolina y de los destilados medios; es decir, hidrocarburos y mezclas diversas de hidrocarburos, así como fracciones y destilados de hidrocarburos que hierven en su totalidad, o por lo menos predominantemente, dentro de límites que se extienden desde un punto de ebullición inicial del orden de 343º, aproximadamente, a 371º, aproximadamente, hasta un punto de ebullición final que llega hasta 538º C o más. Mediante el control del hidrocraqueo selectivo de tales fracciones hidrocarbonadas pesadas, es posible producir un rendimiento sustancialmente incrementado de hidrocarburos de límites de ebullición de los destilados medios; es decir, los hidrocarburos y fracciones hidrocarbonadas que tienen límites de ebullición indicados por un punto de ebullición inicial de aproximadamente, 204 - 232º C, y un punto de ebullición final de, aproximadamente, 343-371º C. Se necesita la selectividad con el fin de evitar la excesiva descomposición, frecuentemente observada, de hidrocarburos con puntos de ebullición dentro de los límites de los destilados medios y la gasolina, normalmente líquidos, en hidrocarburos, normalmente gaseosos, considerándose, en general, estos últimos como productos residuales. Como resultado de la producción excesiva de hidrocarburos normalmente gaseosos inherente al hidrocraqueo incontrolado o no selectivo, el rendimiento volumétrico de hidrocarburos valiosos, normalmente líquidos, disminuye con facilidad hasta tal punto que el procedimiento deja de ser factible desde el punto de vista económico. Como acla

271857



5 ración de lo dicho, puede decirse que el hidrocrqueo selec-
tivo a que se aspira abarca la escisión de una molécula hidro-
carbonada de punto de ebullición elevado en dos moléculas, sien-
do ambas hidrocarburos normalmente líquidos que hierven dentro
10 de los límites de ebullición de la gasolina y los destilados
medios. El hidrocrqueo selectivo reduce al mínimo la elimi-
nación de grupos metilo, etilo y propilo, que, en presencia de
hidrógeno, se convierten en metano, etano y propano, denominán-
dose usualmente estos hidrocarburos, " hidrocarburos parafíni-
cos ligeros". La producción de los radicales arriba citados
se controla con el fin de producir rendimientos aceptables de
hidrocarburos normalmente líquidos. Además, el hidrocrqueo
catalítico incontrolado o no selectivo da como resultado la
15 formación rápida de coque y otros materiales hidrocarbonados
pesados, que se depositan sobre el catalizador y rebajan, o
destruyen, su actividad para catalizar las reacciones desea-
das de la manera controlada que se desea. Resulta un ciclo
de tratamiento más corto, acompañado de la necesidad inheren-
te de regenerar con más frecuencia el catalizador o de su sus-
20 titución total por catalizador nuevo. Por otra parte, la
desactivación del catalizador parece que inhibe su actividad
de hidrogenación, hasta el punto que una proporción importan-
te de los productos de límites de ebullición de los destila-
dos medios y la gasolina está constituida por hidrocarburos
25 insaturados, de manera que estos productos no son especialmen-
te adecuados para utilización inmediata o para el tratamiento
directo subsiguiente por reformación catalítica.

Las investigaciones han indicado, además, que la presen-
cia de compuestos que contienen nitrógeno y de compuestos que
30 contienen azufre en el material de carga del hidrocrqueo, in-

271857



dependientemente de sus límites exactos de ebullición, conduce, por regla general, a la desactivación, relativamente rápida, de los componentes metálicos catalíticamente activos, así como también del material soporte sólido que sirve como componente de hidro craqueo ácido. La desactivación del catalizador parece
5 que resulta de la reacción de los compuestos nitrogenados y sulfurados con los diversos componentes catalíticos, aumentando la amplitud de dicha desactivación a medida que continúa el proceso, y a medida que el material de carga sigue contaminando el ca
10 talizador por el contacto con el mismo. Parece que la desactivación, resultante de la presencia de cantidades excesivas de com
puestos nitrogenados y sulfurados, no es un fenómeno reversible sencillo que pueda rectificarse fácilmente por el recurso, rela
tivamente sencillo, de calentar el catalizador en una atmósfera
15 adecuada para descomponer los complejos que contienen nitrógeno, o contrarestando el efecto adverso de los compuestos sulfurados.

Un objeto primero del presente invento es proporcionar un procedimiento de hidro craqueo catalítico que conduce a rendimien
20 tos sustancialmente mayores de hidrocarburos que hierven dentro de los límites de ebullición de los destilados medios, tratando cargas de hidrocarburos de petróleo que hierven por encima de los límites de ebullición de los destilados medios. Un objeto rela
cionado con el anterior es proporcionar un procedimiento que uti
liza una composición catalítica particular que permite el uso de
25 una carga hidrocarbonada que contiene cantidades relativamente excesivas de compuestos nitrogenados y sulfurados residuales que, de otro modo, tienden a desactivar rápidamente la composición ca
talítica. Mediante la utilización de los procedimientos de hi
dro craqueo selectivo del presente invento, se convierte una car
30 ga hidrocarbonada, constituida por completo de hidrocarburos que



7-9

5 hierven por encima de los límites de ebullición de los destila-
dos medios, con un rendimiento virtual de 100 % en peso, en hi-
drocarburos que hierven dentro de los límites de ebullición de
los destilados medios y la gasolina. Una ventaja del procedi-
miento del presente invento es la flexibilidad inherente en lo
10 que se refiere a la calidad y cantidad del producto final obte-
nido; es decir, por ejemplo, la producción de rendimientos sus-
tanciales de hidrocarburos que hierven dentro de los límites de
la gasolina, al mismo tiempo que se aumenta al máximo la canti-
dad de hidrocarburos de destilados medios producida. Además,
el procedimiento del presente invento permite la obtención si-
multánea de hidrocarburos de límites de ebullición de gasolina,
fracciones de queroseno adecuadas para componentes de mezclado
de carburantes chorro, y fracciones hidrocarbonadas de destila-
15 dos medios, todas las cuales están sustancialmente libres por
completo de compuestos nitrogenados y sulfurados.

De acuerdo con el presente invento, se convierte una car-
ga de aceite hidrocarbonado, que hierve totalmente, o por lo me-
nos de modo predominante, por encima de 343° C, y que contiene
20 derivados hidrocarbonados nitrogenados y sulfurados, práctica-
mente de modo completo, en hidrocarburos normalmente líquidos,
de punto de ebullición menor, sustancialmente libres de nitró-
geno y de azufre, por contacto de una mezcla de dicho aceite
hidrocarbonado y aceite pesado recirculado, en una zona de reac-
25 ción, en presencia de 35,6 - 178 metros cúbicos normales de hi-
drógeno por hectolitro de hidrocarburos normalmente líquidos,
a una temperatura comprendida entre los límites de 316° a 454° C.
y una presión de 54,5 a 204 atmósferas, con un catalizador en
el que una composición catalítica compuesta por 20%-50% en pe-
30 so de sílice, y 50%-80% en peso de alúmina, contiene más de 10%



5 y no más de 30% en peso de molibdeno y de 1% a 6% en peso de níquel (estando calculados dicho molibdeno y dicho níquel como elementos y basado en el peso de dicha composición de alúmina-sílice) a una velocidad espacial de, por lo menos, 0,5 volúmenes líquidos de los hidrocarburos normalmente líquidos, por hora, por volumen de dicho catalizador, separando sulfuro de hidrógeno y amoníaco del efluente de la zona de reacción y separando también un gas rico en hidrógeno, de dicho efluente, separando luego los hidrocarburos normalmente líquidos de dicho efluente por fraccionamiento, en fracciones de destilado medio y gasolina, y un una fracción de aceite de punto de ebullición mayor que tiene un punto de ebullición inicial del orden de 343 a 371^o C., y volviendo dicha fracción de aceite de punto de ebullición mayor como dicho aceite pesado recirculado a dicha zona de reacción.

15 En una realización más específica del procedimiento de acuerdo con el presente invento, se separan primero amoníaco y sulfuro de hidrógeno y el gas rico en hidrógeno del efluente de la zona de reacción; se hace recircular el gas rico en hidrógeno, junto con hidrógeno nuevo, a la zona de reacción; el efluente remanente de la zona de reacción se libera de hidrocarburos parafínicos ligeros; la corriente hidrocarbonada normalmente líquida resultante se pasa a una primera zona de fraccionamiento, y se separa allí en una corriente de hidrocarburo de cabecera que contiene hexanos e hidrocarburos de punto de ebullición menor, una mezcla hidrocarbonada intermedia que hierve dentro de los límites de la gasolina, y una fracción de colas constituida por los hidrocarburos que hierven por encima de dicha mezcla intermedia, pasando esta fracción de colas a una segunda zona de fraccionamiento, recuperando una fracción hidrocar-



1957.9
bonada que hierve dentro de los límites de ebullición de los destilados medios y que tiene un punto de ebullición final del orden de 343^o a, aproximadamente, 371^oC, como destilado de la segunda zona de fraccionamiento, y los hidrocarburos que hierven por encima de los límites de los destilados medios se retiran de la segunda zona de fraccionamiento y se suministran junto con la carga de aceite hidrocarbonado e hidrógeno, a la zona de reacción. Preferiblemente, la relación de carga de hidrocarburo líquido total a la zona de reacción a la carga de aceite hidrocarbonado nuevo se mantiene entre 1,0 y 3,0, y la carga de hidrocarburo líquido total se pasa a través de la zona de reacción a una velocidad espacial no mayor de 2 volúmenes, por hora, por volumen de catalizador.

La aplicabilidad del presente invento para la obtención de productos hidrocarbonados de punto de ebullición menor, a partir de la carga de aceite hidrocarbonado pesado, puede comprenderse más fácilmente definiendo antes varios de los términos y frases empleados en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones que figuran al final. En los casos en que se dan temperaturas referidas a los puntos de ebullición inicial, límites de ebullición, y puntos de ebullición final, se sobreentiende que las temperaturas son las que se obtienen empleando los métodos de destilación corrientes ASTM (métodos de la Asociación Americana para el Ensayo de Materiales). El término "hidrocarburos", excepto cuando se indique de modo específico, se refiere generalmente a hidrocarburos saturados, hidrocarburos de cadena normal y cadena ramificada, hidrocarburos insaturados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos, así como varias mezclas de hidrocarburos, tales como fracciones hidrocarbonadas y/o destilados hidrocarbonados. La frase "hidro

271857



carburos que hierven dentro de los límites de ebullición de la gasolina" o "hidrocarburos de límites de ebullición de gasolina", se entiende que alude a aquellos hidrocarburos que hierven dentro de los límites de 48° C. a 204° ó 232° C.; in
5 cluyéndose aquí las fracciones hidrocarbonadas que hierven dentro de los límites que van desde 48° C. hasta un punto de ebullición final dentro de los límites desde 204 a 232° C., que se emplean generalmente como carburante para motor, y que pueden o no contener butano (iso y normal), y/o pentanos. Los
10 hidrocarburos "que hierven a una temperatura por encima de los límites de ebullición de la gasolina" se entiende que denotan aquellos hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que poseen un punto de ebullición inicial por encima de 204° C, aproximadamente, hasta 232° C. El término "destilado medio" se refiere a aquellas fracciones hidrocarbonadas que tienen un punto
15 de ebullición inicial comprendido dentro de los límites de 204° C., aproximadamente, a 232° C, aproximadamente, y un punto de ebullición final comprendido entre los límites de 343° C, aproximadamente, y 371° C, aproximadamente. El procedimiento del presente invento posee la flexibilidad inherente para pro
20 ducir una fracción queroseno además de las fracciones de límites de ebullición de gasolina y destilado medio. El término "fracción queroseno" se entiende que alude a aquellos hidrocarburos que hierven dentro de los límites de 204° C., aproximadamente, y 260° C., aproximadamente. Análogamente, en lo
25 que se refiere a la composición catalítica empleada dentro de la zona de reacción del presente invento, el término "componente metálico" o "componente metálico catalíticamente activo", se entiende que abarca aquellos componentes catalíticos que se
30 emplean por su actividad de hidrocraqueo, así como la tendencia

271857



a la eliminación destructiva de los compuestos nitrogenados y sulfurados, según los casos. De este modo, los componentes metálicos catalíticamente activos se distinguen de los componentes que se emplean en el componente de craqueo ácido usado como material soporte. Como se explicará más adelante con mayor detalle, el procedimiento del presente invento utiliza una composición catalítica constituida, por lo menos, por cuatro componentes en concentraciones particulares. Esta composición catalítica es una de las características esenciales del presente invento, y se describirá más adelante con referencia a la zona de reacción y en relación con la función que realiza.

Además de las definiciones anteriores, el uso del término "fracción gasolina" se entiende que incluye también una fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición final de, aproximadamente, 177° C. Análogamente, el término "fracción queroseno" tiende a abarcar una fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición inicial dentro de los límites de, aproximadamente, 177° C. y aproximadamente, 232° C., y un punto de ebullición final hasta, aproximadamente, 260° C.

Independientemente de la composición exacta del compuesto catalítico, se prepara por la utilización de un material soporte adecuado, que puede existir en estado natural o prepararse por síntesis. Entre los materiales soporte adecuados que se encuentran en estado natural figuran varios silicatos de aluminio, particularmente cuando se tratan con ácido para aumentar su actividad, mientras que los componentes catalíticos de craqueo preparados por síntesis se escogen entre los óxidos inorgánicos refractarios, incluyendo, por lo menos, tanto la sílice como la alúmina. Otros óxidos inorgánicos refractarios adecuados que pueden combinarse como porción integral del catalizador de hidrocraqueo,



en casos particulares, y para comunicar ciertas características deseadas al catalizador, incluyen los óxidos de circonio, magnesio, titanio, torio y boro. El componente catalítico de craqueo preferido es una composición de sílice y alúmina.

5 Como se ha explicado anteriormente, el procedimiento del presente invento tiende particularmente a la conversión de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que hierven por encima de los límites de la gasolina y los destilados medios. Se aplica con la máxima ventaja a materiales de alimentación derivados del petróleo, particularmente los que se consideran comúnmente como fracciones de gasoil pesadas, gas-oils de vacío pesados, aceites lubricantes, aceites transparentes y negros, y es fácilmente adaptable al tratamiento de las colas de alto punto de ebullición recuperadas de varias operaciones de craqueo catalítico. Por consiguiente, aunque el material de carga del presente procedimiento puede tener un punto de ebullición inicial de, aproximadamente, 204^o C. a, aproximadamente 232^o C., y un punto de ebullición final de, aproximadamente, 538^o C. o mayor, el procedimiento proporciona beneficios adicionales cuando se tratan materiales de carga de hidrocarburos que tienen puntos de ebullición iniciales mucho mayores, es decir, del orden de, aproximadamente, 343^o C a, aproximadamente, 371^o C. Generalmente, todas las fuentes de material de alimentación contienen compuestos nitrogenados y sulfurados de alto punto de ebullición como contaminantes; los compuestos nitrogenados están presentes, en general, en cantidades que llegan hasta 1000 ppm, aproximadamente, a 8000 ppm, aproximadamente ("ppm" significa partes por millón en peso). Aunque la mayor proporción de tales compuestos nitrogenados y sulfurados puede eliminarse mediante varios tratamientos de refinación, por los cuales la estructura

10

15

20

25

30

857

-94



de los componentes hidrocarbonados permanece prácticamente inalterada, pero los componentes nitrogenados, orgánicamente combinados, se convierten en amoníaco y el correspondiente residuo hidrocarbonado, es muy difícil eliminar las pocas últimas porciones de nitrógeno antes de someter el material de carga al procedimiento de hidrocrqueo. Utilizando el procedimiento y el catalizador del presente invento, pueden someterse materiales de carga a conversión, a pesar del hecho de que estén contaminados por compuestos sulfurados en una cantidad que llegue hasta 8,0% en peso de azufre, y compuestos nitrogenados en cantidad hasta de 8000 ppm de nitrógeno.

El presente invento puede comprenderse más fácilmente con referencia al dibujo que se adjunta que ilustra una realización particular del mismo. Sin embargo, no se trata de limitar indebidamente el presente invento a la realización particular que se ilustra. En el dibujo, se han eliminado o se han reducido grandemente, por no ser esenciales para la comprensión completa del presente procedimiento, varias piezas del equipo auxiliar, tal como válvulas de corriente, válvulas de control, refrigerantes, condensadores, condensadores de reflujo de cabece ra, bombas, compresores, y potes o calderas de extinción. La utilización de tales dispositivos auxiliares diversos se reconocerá inmediatamente por los expertos en la técnica de elaboración del petróleo. Haciendo ahora referencia al dibujo, el material de carga hidrocarbonado, contaminado por una cantidad sustancial de compuestos nitrogenados, del orden de, aproximadamente, 1000 ppm, a, aproximadamente 8000 ppm, y compuestos sulfurados en proporción hasta de, aproximadamente, 2,0% a 8,0% en peso, entra en el sistema a través de la tubería 1 donde se mezcla con hidrógeno de composición (es decir, hidrógeno nuevo

2 1357 -9



suministrado desde fuera del sistema), en la tubería 2, un gas reciclado rico en hidrógeno en la tubería 3, e hidrocarburos que hierven por encima de, aproximadamente, 343^o C., en la tubería 4, cuya procedencia se describirá más adelante. En algunos casos, puede ser preferible no calentar el hidrógeno reciclado en la tubería 3, con la carga de hidrocarburo en la tubería 1; en tal caso, el hidrógeno reciclado se mezclará con la carga calentada en la tubería 6. La mezcla de hidrógeno e hidrocarburos pesados en la tubería 1 se pasa a través del calentador 5 y la tubería 6, al reactor 7. La mezcla que entra en el calentador 5, a través de la tubería 1, es de tal naturaleza que contiene hidrógeno en una cantidad comprendida dentro de los límites de 35,6 a 178 metros cúbicos normales por hectolitro de hidrocarburos líquidos. La temperatura de la mezcla se aumenta hasta un nivel comprendido dentro de los límites de 316^o C a 454^o C., y se pasa desde el calentador 5, a través de la tubería 6, al reactor 7, que contiene un catalizador formado por los cuatro componentes alúmina, sílice, molibdeno y níquel. El reactor 7 se mantiene bajo una presión aplicada dentro de los límites de 54,5 a 204 atmósferas, y el material de carga hidrocarbonado líquido entra en contacto con el catalizador a una velocidad espacial horaria de líquido (definida como volúmen de carga líquida, por hora, por volúmen de catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción), dentro de los límites de, aproximadamente, 0,5 a, aproximadamente 2,0. Esta velocidad espacial horaria de líquido se calcula sobre la base de la carga hidrocarbonada líquida total, o alimentación combinada al reactor 7. La relación de alimentación combinada, es decir, la carga hidrocarbonada líquida total a carga hidrocarbonada nueva, estará generalmente comprendida entre 1,0 y 3,0.



357 -9

En las condiciones anteriores, y en presencia del catalizador que contiene una proporción elevada de molibdeno, los compuestos nitrogenados orgánicamente combinados se separan por los enlaces nitrógeno-hidrógeno formando amoniaco, que se desprende en forma libre de los medios de reacción. Además, todos los compuestos sulfurados, tal como mercaptanos y tiofenos, se convierten en sulfuro de hidrógeno y el correspondiente hidrocarburo libre en azufre. Además de esta limpieza efectiva del material de carga hidrocarbonado, por la cual los compuestos nitrogenados y sulfurados se convierten en amoniaco y sulfuro de hidrógeno, se produce una conversión de hidrocarburo en grado importante, por la cual los hidrocarburos de peso molecular mayor, que hierven a una temperatura superior a unos 343^o C., se convierten prácticamente por completo, a través de reacciones de craqueo altamente selectivas, en hidrocarburos que hierven por debajo de unos 343^o C. Es importante que las reacciones de conversión efectuadas en el reactor 7 son de tal naturaleza que se producen pocos (o ninguno) hidrocarburos parafínicos ligeros (normalmente gaseosos); en su mayor parte, las reacciones de conversión producen hidrocarburos que hierven dentro de los límites de los destilados medios de, aproximadamente, 204^o C y, aproximadamente, 343^o C., acompañados de la producción de, aproximadamente, 25,0 % en volumen de hidrocarburos con límites de ebullición de gasolina.

El efluente total de la zona de reacción se pasa, a través de la tubería 8, al separador 9, y está constituido por una mezcla de hidrocarburos normalmente líquidos que comprende butanos, hidrocarburos parafínicos ligeros (tal como metano, etano y propano), sulfuro de hidrógeno, amoniaco e hidrógeno. Por tanto, aunque se indica como una vasija simple, la zona de sepa

271357

-9 D



5 ración ilustrada por el separador 9 puede ser cualquier medio
de separación donde se produzca una corriente de hidrocarburos
normalmente líquidos (conteniendo butanos y algo de hidrocarburos
parafínicos ligeros) indicada en el dibujo como saliendo del
separador 9, a través de la tubería 12, y una fase gaseosa se-
parada que contiene algo de hidrocarburos parafínicos ligeros,
amoníaco, sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y otros componentes
gaseosos tal como dióxido de carbono, y según se ilustra en el
dibujo, saliendo del separador 9 a través de la tubería 10. Por
ejemplo, puede inyectarse agua en la tubería 8 dejándola mezclar
allí con el efluente total del reactor y someterla después a
separación, de tal modo que se absorba el amoníaco y se elimine
con la fase acuosa, mientras que el sulfuro de hidrógeno y otros
componentes gaseosos se eliminan en la fase gaseosa y los hidro-
carburos normalmente líquidos se recuperan por separado a tra-
vés de la tubería 12. Por otra parte, el efluente total de la
zona de reacción puede hacerse pasar a una zona de separación
en contracorriente con un absorbente líquido con lo cual el amo-
niaco, el sulfuro de hidrógeno y varios componentes gaseosos
distintos del hidrógeno se eliminan eficazmente. Otra modifi-
cación abarcaría tratar separadamente la fase gaseosa en la tu-
bería 10 para eliminar el amoníaco, el sulfuro de hidrógeno, el
dióxido de carbono y los hidrocarburos parafínicos ligeros, de
manera que se recoja de la misma una corriente de gas de reci-
clado de hidrógeno sustancialmente puro. Esta corriente de gas
de reciclado de hidrógeno se comprime hasta la presión operato-
ria dentro de los límites de 54,5 a 204 atmósferas, por medio
del compresor 11, y se hace pasar por la tubería 3 para combi-
narse con la mezcla de la carga hidrocarbonada en la tubería 1.
30 Los hidrocarburos normalmente líquidos, que contienen al

271857

.90



go de butanos, pasan desde el separador 9, a través de la tubería 12, al desbutanizador 13. El desbutanizador 13 separa los hidrocarburos parafínicos que contienen cuatro o menos átomos de carbono, los cuales son separados a través de la tubería 14, empleándose generalmente como gas combustible. Cuando se quieran recuperar los butanos (iso y normal), el desbutanizador 13 puede funcionar como un despropanizador, en cuyo caso los hidrocarburos C_4 se retirarán por el fondo del fraccionador a través de la tubería 15, junto con los hidrocarburos normalmente líquidos que contienen pentanos e hidrocarburos más pesados. En todo caso, hidrocarburos normalmente líquidos se pasan a una columna de fraccionamiento 16, denominada aquí "divisor" que contiene un pozo central superior 17 y un pozo central inferior 18, entrando la carga al divisor por un punto intermedio entre los pozos centrales. Los hidrocarburos que contienen cinco y seis átomos de carbono, y en algunos casos los butanos (iso y normal), se recuperan a través de la tubería 19, y pueden emplearse directamente como componentes de la mezcla carburante chorro, como componentes de mezcla de carburante para motor, o pueden emplearse como carga para un proceso de isomerización con el fin de aumentar su índice de octano. Los hidrocarburos de límites de ebullición de gasolina se separan por encima del pozo central 17, a través de la tubería 23, y están constituidos esencialmente por heptanos e hidrocarburos más pesados, que hierven a temperaturas hasta de unos 204^o C. Esta fracción con límites de ebullición de gasolina está sustancialmente libre por completo de compuestos nitrogenados y sulfurados y se puede adaptar fácilmente como carga a la unidad de reformación catalítica para incrementar su índice de octano. Cuando lo exijan las consideraciones de orden económico, puede retirarse una porción querosénica de hidrocarburo



ros de límites de ebullición de destilado medio, por encima del pozo central 18, a través de la tubería 24, que contiene la válvula 25. Esta fracción querosénica tendrá, en general, límites de ebullición entre, aproximadamente, 204° y, aproximadamente, 260° C. Bajo ciertas condiciones operatorias, la válvula 25 puede cerrarse y retirar los hidrocarburos de límites de ebullición de gasolina en la tubería 23, para que contengan aquellos hidrocarburos que hierven hasta unos 232° C., en cuyo caso los hidrocarburos que hierven por encima de 232° C, se separarán del divisor 16 a través de la tubería 20. Como se ilustra en el dibujo, los hidrocarburos de límites de ebullición de destilado medio, que pasan a través de la tubería 20, se redestilan fraccionalmente en el columna de redestilación 21 para dar una fracción de destilado medio que se separa a través de la tubería 22. Los hidrocarburos que hierven por encima de los límites de ebullición del destilado medio, o por encima de una temperatura comprendida entre los límites de, aproximadamente, 343° C y, aproximadamente, 371° C, se separan de la columna de redestilación 21, a través de la tubería 4, y se devuelven para mezclarse con la carga nueva de hidrocarburo e hidrógeno en la tubería 1. Como se ha dicho anteriormente, los hidrocarburos más pesados se mezclan con la carga nueva hidrocarbonada en una cantidad que dé una relación de alimentación combinada comprendida entre 1,0 y 3,0. Cuando se desee, el divisor 16 y la columna de redestilación 21 pueden reunirse en una sola vasija donde se retira la fracción de destilado medio en forma de corriente intermedia.

En el presente procedimiento, tanto la corriente hidrocarbonada de destilado medio como la de gasolina, se producen sustancialmente libres de contaminación por compuestos nitrogenados y sulfurados. Por tanto, los hidrocarburos de límites de ebullición



9 DIC

ción de gasolina son perfectamente adecuados para tratamiento directo inmediato por reformación catalítica, y los hidrocarburos de destilado medio son adecuados para utilización como aceite lubricante ligero o fuel-oil. Como se ha dicho antes, puede producirse una fracción querosénica que hierve hasta una temperatura de unos 260° C, y sustancialmente libre de contaminación por compuestos nitrogenados y sulfurados, y puede emplearse directamente como componente de mezclado de carburante chorro.

Pueden hacerse varias modificaciones de la realización ilustrada, por los expertos en la técnica de la elaboración del petróleo, sin apartarse del invento, tal como se define por las reivindicaciones que figuran al final. Por ejemplo, los medios de separación indicados por el separador 9 pueden reunirse con el desbutanizador 13, con lo cual resulta un tipo de flujo y un aparato algo diferentes. Sin embargo, es evidente que este tipo de flujo realizará simplemente el mismo objeto que resulta del tipo de flujo indicado.

El catalizador a base de alúmina, sílice, molibdeno y níquel para utilización en el presente procedimiento puede obtenerse por cualquier medio conveniente; un método particularmente conveniente se funda en la utilización de técnicas de impregnación. El método de impregnación o preparación abarca la formación inicial de una solución acuosa de compuestos acuosolubles de níquel y molibdeno, tal como nitrato de níquel, carbonato de níquel, molibdato amónico y ácido molíbdico. Cuando el compuesto de molibdeno y/o níquel no es soluble en agua a la temperatura empleada durante la técnica de impregnación, pueden emplearse otros disolventes adecuados, tal como soluciones amoniacaes, alcoholes y éteres. En todo caso, las partículas de soporte alúmina-sílice se mezclan con las soluciones acuosas antes men-



2 1057 .9

cionadas, y se secan después a una temperatura de unos 93^o C. La composición secada se somete posteriormente a una calcinación a alta temperatura en una atmósfera de aire, a una temperatura de unos 593^o C a unos 927^o C. El soporte de alúmina-sílice puede impregnarse primero con la solución que contiene molibdeno; después, secarse y calcinarse, y posteriormente, impregnarse con la solución que contiene níquel. Por otra parte, las dos soluciones pueden mezclarse primero entre sí, impregnándose el material soporte luego en una única operación. Los medios particulares que se elijan para la preparación del catalizador no se consideran limitativos del procedimiento del presente invento. Análogamente, el molibdeno y el níquel, después de formar la composición con el soporte de alúmina-sílice, pueden estar en la misma en cualquier forma que se desee, tanto como elemento como en forma de algún compuesto de los mismos. Así, por ejemplo, la composición calcinada puede tratarse después para dar un catalizador en el cual el molibdeno y el níquel existan como sulfuros, nitratos, óxidos, sulfatos o en su estado de máxima reducción. Para los fines de definición del presente invento, las concentraciones de molibdeno y níquel, tal como se indican en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones que figuran al final, se refieren a las concentraciones calculadas como elementos de las mismas, y se basan en el peso de soporte de alúmina-sílice.

El material soporte preferido en el catalizador para uso en el presente procedimiento puede prepararse por síntesis por cualquier medio apropiado, incluyendo métodos de precipitación separados, sucesivos o de co-precipitación. Por ejemplo, puede prepararse un soporte de alúmina-sílice, que comprende desde 20,0 % a 50,0 % en peso de sílice, por el método en el que los

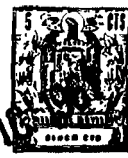
271857



5 óxidos se precipitan por separado y luego se mezclan, preferi-
blemente en estado húmedo; cuando se emplea un método de pre-
cipitaciones sucesivas, se precipita el primer óxido, y la sus-
pensión húmeda, bien sea con o sin lavado previo, se mezcla con
una sal del otro componente. La precipitación de su óxido se
efectúa por adición de un material ácido o alcalino convenien-
te sobre la suspensión resultante. La composición que se ob-
tiene puede luego secarse y ponerse en la forma y/o tamaño que
se deseen. Un modo de fabricación preferido comprende mezclar
10 un ácido, tal como ácido clorhídrico, con vidrio soluble co-
mercial (silicato sódico), bajo condiciones tales que precipi-
te sílice; lavar el precipitado resultante con agua acidula-
da o con otro medio para eliminar iones sodio; mezclar la sus-
pensión resultante con una sal de aluminio, tal como cloruro
15 de aluminio; y o bien, añadir un precipitado básico, tal como
hidróxido amónico, para precipitar alúmina, o bien formar el
óxido u óxidos deseados por la descomposición térmica de la
sal, según permita cada caso.

20 La composición catalítica utilizada en la zona de reac-
ción de hidrocraqueo del presente invento, cuya composición
trata de ser específicamente relativamente inmune a la influen-
cia desactivadora de los compuestos sulfurados, y especialmen-
te insensible al nitrógeno, contiene, por lo menos, los cuatro
componentes: alúmina, sílice, molibdeno y níquel. En lo que
25 se refiere a la composición de alúmina y sílice, la alúmina
está presente en una cantidad de 50,0% a 80,0% y, por lo menos,
tan grande como la sílice que está presente en una cantidad de
20,0% a 50,0%. El componente molibdeno se encuentra en una
cantidad superior a 10,0% y que puede subir hasta 30%, calcula-
30 da como elemento y basada sobre el peso de la composición alú-

2.1 a 857



mina-silice. El níquel está presente en una cantidad menor que el molibdeno, y dentro de los límites de 1,0 a 6,0% en peso de la composición alúmina-silice.

5 El siguiente ejemplo se da con fines ilustrativos y para indicar los beneficios que se consiguen mediante el empleo del procedimiento del presente invento.

10 El catalizador empleado en el ejemplo comprendía 2,42% en peso de níquel, 18,9% en peso de molibdeno, 27,7% en peso de sílice, siendo el resto alúmina. El catalizador se preparó obteniendo al principio, por separado, hidrosoles de alúmina y de sílice. El hidrosol de alúmina se preparó a partir de aluminio metálico y ácido clorhídrico y dió por resultado un hidrosol de cloruro de aluminio que contenía 13,74% en peso de aluminio y con una relación ponderal de aluminio a cloruro de 1,20. El hidrosol de sílice se preparó añadiendo vidrio soluble diluido sobre ácido clorhídrico diluido, reuniendo la mezcla con el hidrosol de alúmina en una cantidad que diera un soporte final con, aproximadamente, 31,0% en peso de sílice y 69,0% en peso de alúmina. El hidrosol de sílice se reunió con el hidrosol de alúmina, y se añadió sobre el mismo urea para efectuar una neutralización de 200% del cloruro total contenido en la mezcla, añadiendo suficiente hexametileno tetramina para efectuar neutralización de 30% de la mezcla. Al hidrosol combinado resultante se le dió la forma de partículas esféricas de 1,6 mm. de acuerdo con el método de "caída en aceite", descrito en la patente americana nº 2.620.314, concedida a James Hoekstra. Las esferas se secaron a unos 121º C. y se calcinaron luego durante dos horas a una temperatura de 677º C. La densidad aparente de las partículas esféricas de sílice-alúmina fué de, aproximadamente, 0,41 gramos por cc.

15

20

25

30

271357

-9



La impregnación de las partículas esféricas de sílice-
 5 alúmina se hizo mezclando nitrato de níquel hexahidrato y mo-
 libdeno, en forma de ácido molibdico, en una solución amonia-
 cal, en una relación de 12,0 gramos de níquel y 100,0 gramos
 de molibdeno por litro de partículas de sílice-alúmina. El
 material impregnado se secó y luego se calcinó durante una ho-
 ra a una temperatura de 593^o C. en una atmósfera de aire. El
 catalizador calcinado, que tenía una densidad aparente de 0,60
 10 gramos por cc., contenía 2,42% en peso de níquel, 18,9% en pe-
 so de molibdeno y 27,7% en peso de sílice, además de alúmina,
 y, aproximadamente, 1,5% en peso de materia volátil.

EJEMPLO

El material de carga empleado en este ejemplo fué un gas-
 oil de vacío Farmer's Union que tenía un peso específico de
 15 0,9242 a 15,6^o C. El material de carga hervía entre los lí-
 mites de 257^o C y 510^o C. En la Tabla I se dan otras de sus
 propiedades del material de carga.

TABLA I

	Destilación ASTM 100 ml., 2C.	
	Punto de ebullición inicial	257
20	5%	307
	10%	331
	30%	379
	<u>50%</u>	<u>408</u>
	70%	439
	90%	478
	95%	492
	Punto de ebullición final	510
	Contaminantes	
25	Azufre, en peso, %	2,60
	Nitrógeno, ppm	1200

El gas-oil de vacío se hizo pasar a una zona de reac-
 ción que contenía el catalizador de cuatro componentes des-
 crito arriba. La zona de reacción se mantuvo a una presión de
 30 102 atmósferas y una temperatura de 399^o C; la velocidad espa



5 cial horaria de liquido fué 1,0; calculada sobre la alimenta-
 ción combinada que va a la zona de reacción, en presencia de
 106,8 metros cúbicos normales de hidrógeno, por hectolitro,
 de esta alimentación combinada. La distribución de producto,
 5 y los rendimientos finales, se dan en la Tabla II a continua-
 ción. El efluente total de la zona de reacción se separó pa-
 ra eliminar sulfuro de hidrógeno y amoníaco y para proporcio-
 nar una corriente de gas de reciclado rico en hidrógeno, un
 gas parafínico ligero del cual se recuperaron después butanos
 10 (iso y normal), y una fase hidrocarbonada normalmente líquida.
 Esta última se sometió luego a fraccionamiento para recuperar
 una fracción de pentano-hexano, una fracción de gasolina, de
 heptano a 204º C., una fracción de destilado medio, de 204º C
 a 343º C., y los hidrocarburos de punto de ebullición por enci-
 15 ma de 343º C. y que se devolvieron al sistema para mezclarlos
 con la carga nueva que va a la zona de reacción. El reciclado
 de los hidrocarburos pesados, que hierven por encima de 343º C,
 dió como resultado una relación de alimentación combinada de
 1,2 a 1,5 durante todo el período de la operación. Cálculos
 20 adicionales indicaron que se consumió un total de unos 33,82
 metros cúbicos normales de hidrógeno por cada hectolitro de car-
 ga de hidrocarburos líquida a la zona de reacción.

TABLA II - Distribución de producto hidrocarbonado y rendimientos.

	Componente	Peso %	volumen %
25	Metano	0,5	-
	Etano	0,5	-
	Propano	1,0	-
	Parafinas ligeras totales	2,0	-
	Butanos	1,2	1,9
30	Hidrocarburos gaseosos		
	Totales	3,2	-



257 .9

	Pentanos	1,2	1,8
	Hexanos	1,7	2,3
	Fracción C ₅ -C ₆ total	2,9	4,1
	Gasolina - heptanos - 204º C	21,9	25,9
5	Destilado medio 204-343º C	72,3	78,5
	Rendimiento líquido desbuta nizado total	-	108,5

Como se indica en la Tabla II, el procedimiento del presente invento da como resultado un rendimiento en volumen líquido total de 108,5% con exclusión de los butanos (iso y normal). De esta cantidad total, la fracción pentano-hexano, que puede emplearse como componente de mezclado de carburante chorro, alcanzó a aproximadamente, 4,1% en volumen. Los hidrocarburos de destilado medio que hierven entre los límites de 204º C. a 343º C., se produjeron en una cantidad de 78,5% en volumen; la fracción gasolina heptano a 204º, se recuperó en una cantidad de, aproximadamente, 25,9 % en volumen. Probablemente, el factor más importante que aparece en la Tabla II es el rendimiento por ciento en volumen de hidrocarburos comerciales, al mismo tiempo que se observa una pérdida de rendimiento insignificante, despreciable, de hidrocarburos parafínicos ligeros de solamente 2,0% en peso, basado en la carga nueva a la zona de reacción. La fracción gasolina indicó una composición de 5,0 % de aromáticos, 45,0 % de naftenos y 50,0 de parafinas, carga que es excelente para un procedimiento de reformación catalítico. La fracción pentano/hexano dió un índice de octano, F-1 + 3,00 cc PTE de 91.

El ejemplo anterior y la Memoria descriptiva indican claramente el procedimiento del presente invento y los beneficios que proporciona su utilización. Se ha demostrado que el presente procedimiento efectúa una conversión virtualmente completa

27.57

-9



de material hidrocarbonado pesado, intensamente contaminado, en productos de punto de ebullición menor valiosos, acompañados de una pérdida de rendimiento despreciable de hidrocarburos parafínicos ligeros.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., al 9 de Noviembre de 1960, bajo el Núm. 68263, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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:

15 1º.- Un procedimiento para convertir un aceite hidrocarbonado de elevado punto de ebullición en productos hidrocarbonados más valiosos de menor punto de ebullición, en presencia de hidrógeno añadido y de un catalizador de hidrocracking, caracterizado porque una carga de aceite hidrocarbonado que por
20 lo menos predominantemente hierve por encima de 343º C y que contiene derivados hidrocarbonados nitrogenados y sulfurados, se convierte prácticamente por completo en hidrocarburos normalmente líquidos de menor punto de ebullición, sustancialmente libres de nitrógeno y azufre, poniendo en contacto una mezcla de
25 dicho aceite hidrocarbonado y aceite pesado recirculado en una zona de reacción en presencia de 35,6 a 178 m³ normales de hidrógeno por hectolitro de hidrocarburos normalmente líquidos, a una temperatura en la gama de 316 a 454º C y bajo una presión de 54,5 a 204 atmósferas con un catalizador en el cual un compuesto catalítico de 20 a 50% en peso de sílice y de 80 a 50%
30

27.657 -90



en peso de alúmina, contiene en un exceso de 10% y de no más de 30% en peso de molibdeno y de 1 a 6% en peso de níquel (calculándose dicho molibdeno y dicho níquel como elementos y referidos al peso de dicha composición de alúmina y sílice) a una
5 velocidad espacial de por lo menos 0,5 volúmenes de líquido de los hidrocarburos normalmente líquidos por hora por volumen de dicho catalizador, separar sulfuro de hidrógeno y amoníaco del efluente de la zona de reacción y separar también un gas rico en hidrógeno de dicho efluente, separar luego los hidrocarburos
10 normalmente líquidos de dicho efluente por fraccionamiento en fracciones de gasolina y de destilado medio y en una fracción de aceite de mayor punto de ebullición que tiene un punto de ebullición inicial en la gama de 343 a 371^o C y devolver dicha fracción de aceite de mayor punto de ebullición en calidad de dicho
15 aceite pesado recirculado a dicha zona de reacción.

2^o.- Un procedimiento según el punto 1^o, caracterizado porque la relación de carga hidrocarbonada líquida total a la zona de reacción respecto a la carga nueva de aceite hidrocarbonado se mantiene entre 1 y 3 y la carga hidrocarbonada líquida total es hecha pasar a través de la zona de reacción a una
20 velocidad espacial de no más de dos volúmenes por hora por volumen de catalizador presente en dicha zona de reacción.

3^o.- Un procedimiento según los puntos 1^o ó 2^o, caracterizado porque el hidrógeno y la mezcla de los aceites hidrocarbonados son puestos en contacto en la zona de reacción con el
25 catalizador después de que este último ha sido calcinado a una temperatura de por lo menos 593^o C.

4^o.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1^o a 3^o, caracterizado porque primero se separan amoníaco y sulfuro de hidrógeno y el gas rico en hidrógeno desde el efluente de
30

271857



la zona de reacción, el gas rico en hidrógeno es hecho recir-
cular junto con nuevo hidrógeno a la zona de reacción, el efluen-
te restante de la zona de reacción es libertado de hidrocarbu-
ros parafínicos normalmente gaseosos, la corriente resultante
5 de hidrocarburos normalmente líquidos es hecha pasar a una pri-
mera zona de fraccionamiento y es separada en ella en una co-
rriente hidrocarbonada de cabeza que contiene hexanos e hidro-
carburos de menor punto de ebullición, una mezcla hidrocarbona-
da intermedia que hierve en la gama de ebullición de las gaso-
10 linas y una fracción de colas que consiste en hidrocarburos que
hierven por encima de dicha mezcla intermedia, dicha fracción
de colas es hecha pasar a una segunda zona de fraccionamiento,
se recupera como destilado de dicha segunda zona de fracciona-
miento una fracción hidrocarbonada que hierve dentro de la gama
15 de ebullición del destilado medio y que tiene un punto de ebu-
llición final en la gama de 343 a 371^o C y los hidrocarburos
que hierven por encima de dicho punto de ebullición final del
destilado medio, se retiran de dicha segunda zona de fracciona-
miento y se suministran junto con la nueva carga de aceite hi-
20 drocarbonado a la zona de reacción.

52.- Un procedimiento para convertir un aceite hidrocar-
bonado de elevado punto de ebullición en productos hidrocarbo-
nados más valiosos de menor punto de ebullición.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re-
25 presentado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se



han especificado.

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

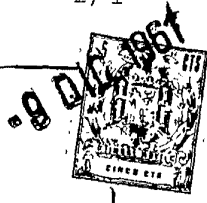
Madrid, - 9 DIC. 1961

5

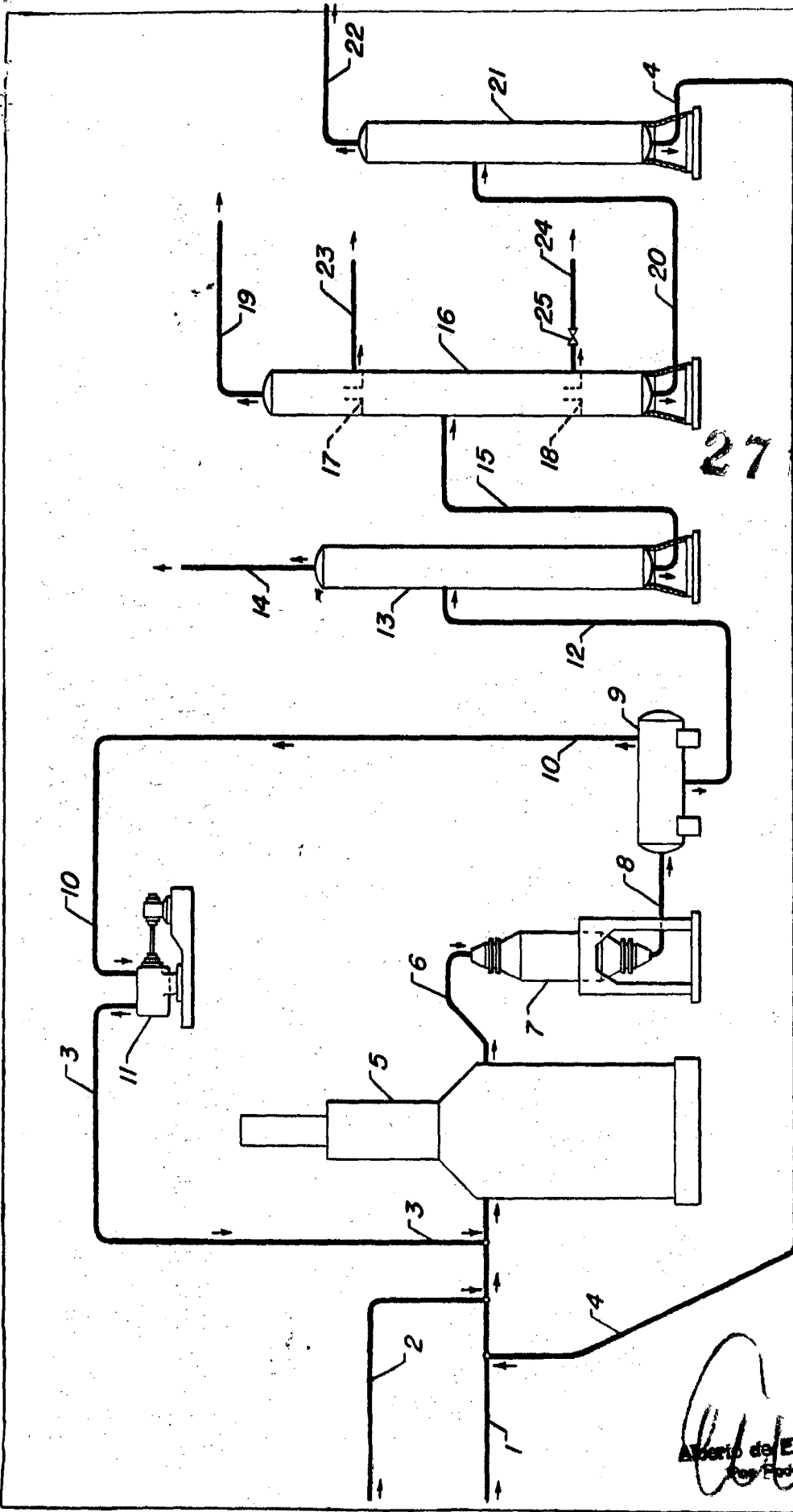
P.A.

Alberto de Eizaburu
P. A.

271857



857



Alberto del'Elzbiare
Per Esperto