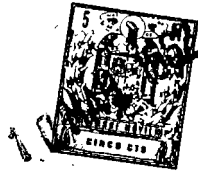


273295



10 MAR. 1962

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 28 de Diciembre de 1961, con el N^o. 273.295

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA REFINAR UN DESTILADO DE HIDROCARBU-
RO FORMADOR DE COQUE"

La presente invención se refiere a la hidrorrefina-
ción de destilados de hidrocarburos formadores de coque,-
con el fin de eliminar de ellos diversos contaminantes y
de mejorar sus características físicas y químicas. Más es-
5 pecíficamente, el procedimiento de la presente invención
se dirige a la hidrogenación de destilados de hidrocarburo-
ros no saturados formadores de coque en condiciones parti-
culares de operación que inhiben la formación de coque y
otro material carbonoso pesado en la hidrorrefinación de
10 tales destilados hidrocarbonados.

273295



5 Los destilados de hidrocarburos considerados como -
materiales de partida para el presente procedimiento, pro-
vienen de diversos procesos de conversión. Tales procesos
de conversión incluyen el craquing catalítico y/o térmico
de fracciones de hidrocarburos petrolíferos y la destila-
ción destructiva de madera, carbón, pizarra bituminosa y
semejantes, y proporcionan diversas mezclas de hidrocarbu-
ros las cuales pueden ser empleadas ventajosamente, en es-
tado refinado adecuado, como combustibles, lubricantes y
10 materiales petroquímicos, o como materiales de carga en -
procesos diseñados para la producción de los mismos. Es--
tos destilados de hidrocarburos contienen con frecuencia
impurezas que deben ser eliminadas necesariamente antes -
de que estos destilados sean adecuados para el empleo a -
15 que se destinan, o que, una vez eliminadas, mejoran el va-
lor de los destilados para su tratamiento posterior. Estas
impurezas incluyen compuestos sulfurosos, compuestos ni--
trogenados, compuestos oxigenados, y diversos contaminan-
tes metálicos que son causa de que el destilado de hidro-
carburo muestre tendencias corrosivas y sea maloliente, -
20 haciéndolo menos conveniente para su utilización poste--
rior como combustible o lubricante, o para otros fines.

Problamente, la más corriente de las impurezas ante-
riormente mencionadas, es el azufre combinado que puede -
25 existir en la fracción de hidrocarburo como mercaptanos, -
tiofenos, sulfuro y semejantes. El azufre combinado se --
elimina generalmente por el procedimiento de hidrosulfu-
ración, en el cual la molécula que lleva azufre se trata
a una temperatura elevada, generalmente en exceso de apro-
ximadamente 260°C, y, generalmente, aproximadamente a --
30

273295



371°C. La reacción de hidrodesulfuración se efectúa en --
presencia de hidrógeno y de un compuesto catalítico ade--
cuado, convirtiéndose las moléculas que llevan azufre en
su correspondiente hidrocarburo y sulfuro de hidrógeno, --
5 eliminándose el último del procedimiento en forma de un --
material de desecho gaseoso. El mismo tratamiento es efi--
caz para eliminar moléculas que llevan nitrógeno, convir--
tiéndolas en el hidrocarburo y amoníaco, eliminándose el
último, bien en fase de vapor, o absorbiéndolo del produc--
10 to líquido efluente. Cuando existen en alguna forma combi--
nada, es menor el problema de la eliminación del oxígeno
que la del azufre o nitrógeno; bajo las condiciones de --
operación empleadas, los compuestos oxigenados se convier--
ten fácilmente en su hidrocarburo y agua, eliminándose la
15 última del producto hidrocarbonado por cualesquiera me--
dios adecuados y bien conocidos.

Sin embargo, además de los contaminantes anterior--
mente mencionados, los destilados de hidrocarburo resul--
tantes de los diversos procesos de conversión que se des--
20 criben antes, contienen una cantidad apreciable de hidro--
carburos no saturados, tanto mono-olefínicos como diolefí--
nicos, incluyendo los últimos, hidrocarburos tales como --
estireno, isopreno, y dicitlopentadieno. Estos hidrocarbu--
ros no saturados inducen las características de formación
de coque del destilado de hidrocarburo, y, cuando se some--
25 te el último a la hidrodesulfuración con el fin de elimi--
nar azufre, nitrógeno y oxígeno, se encuentra con frecuen--
cia la dificultad de efectuar el grado deseado de reacción
debido a la formación de coque y otros materiales carbono--
30 sos. El depósito de coque y de otros materiales carbono--



5 sos parece ser un resultado inherente a la necesidad de -
efectuar el procedimiento de hidrodesulfuración a tempera-
turas elevadas, generalmente por encima de aproximademen-
te 260°C. Diversos calentadores, y otros accesorios de la
10 zona de conversión, experimentan una coquificación inten-
sa: esto aparece como una formación de material altamente
carbonoso y sólido que resulta de la reacción térmica de
los compuestos no estables o formadores de coque conteni-
dos en el destilado de hidrocarburos que se carga a la --
15 unidad. Además, dentro de la zona de reacción de hidrode-
sulfuración, se efectúa una polimerización y copolimeriza-
ción de las mono-olefinas y diolefinas, y en una exten-
sión tal que el catalizador dispuesto en ella queda prote-
gido del material que se está tratando. Se dispone de ---
20 gran cantidad de destilados de hidrocarburos formadores -
de coque y, generalmente, necesitan el tratamiento de hi-
drodesulfuración con el fin de mejorar las posibilidades
de su posterior utilidad. En muchos casos, el destilado -
de hidrocarburo no contendrá cantidades excesivas de com-
25 puestos sulfurosos y nitrogenados, pero contendrá tales -
cantidades excesivas de compuestos sulfurosos y nitrogena-
dos, pero contendrá tales cantidades perjudiciales de mo-
no-olefinas y diolefinas que hagan prohibitivo el empleo
subsiguiente de la fracción de hidrocarburo. Por ejemplo,
30 en un proceso de craqueing térmico, para la producción de
etileno, se obtiene como resultado un producto hidrocar-
bonado de amplio intervalo de ebullición, el cual pueda -
contener menos de 1000 p.p.m. de azufre y/o nitrógeno res-
pectivamente, pero que generalmente contendrá suficientes
hidrocarburos olefinicos para presentar un índice de bro-



13295 16

mo del orden de aproximadamente 70,0, y diolefinas en una cantidad para que presente un índice de dieno del orden de aproximadamente 30,0 o más.

5 Han sido ya desarrollados procedimientos para la hidrorrefinación de destilados de hidrocarburos formadores de coque, los cuales superan las desventajas del depósito de coque y del envenenamiento del catalizador, con un éxito esencial pero todavía incompleto. En un tipo bastante eficaz de este procedimiento conocido, se pone en contacto 10 una corriente de carga del destilado de hidrocarburo formador de coque, en presencia de hidrógeno añadido a presión superior a la atmosférica y a una temperatura relativamente baja de por lo menos aproximadamente 150°C, con un catalizador de hidrorrefinación en una primera zona de 15 reacción, se calienta el efluente de esta primera zona hasta una temperatura más elevada y se pone en contacto a presión superior a la atmosférica y a una temperatura sustancialmente no mayor de aproximadamente 427°C, con un catalizador de hidrorrefinación en una segunda zona de 20 reacción, se separa el efluente de esta segunda zona de reacción en una corriente gaseosa y una corriente de producto líquido, conteniendo la última sustancialmente los componentes normalmente líquidos del efluente de dicha segunda zona de reacción, y se recupera el producto hidrorrefinado 25 deseado de la corriente de producto líquido. Un catalizador de hidrorrefinación adecuado para su empleo en este tipo de procedimiento, contiene un portador de óxido inorgánico refractario, preferiblemente alúmina, que lleva un componente hidrogenante que contiene por lo menos un metal del grupo consistente en los metales de los grupos - 30



VI-A y VIII de la Tabla Periódica, preferiblemente molibdeno, juntamente con un metal del grupo del hierro en forma de sus óxidos o sulfuros. El principal objeto de la presente invención es proporcionar una mejora simple y altamente eficaz en este tipo de procedimiento de hidrorrefinación, por medio de la cual se pueda efectuar el tratamiento de los destilados de hidrocarburos formadores de coque y elevadamente no saturados anteriormente descritos, en períodos de operación continua de una longitud sin precedentes, sin incurrir en el depósito de cantidades grandes de coque y de otros materiales carbonosos, así como de productos de polimerización indeseables, sobre el catalizador de hidrorrefinación.

De esta manera, en un procedimiento de hidrorrefinación del tipo definido anteriormente, la presente invención provee que la corriente de carga de destilado de hidrocarburo formador de coque sea mezclada antes de su reacción en la primera zona de reacción, con una porción de la corriente de producto líquido, en una proporción comprendida en el margen de desde 1 a 5 volúmenes de producto líquido por cada volumen de carga de hidrocarburo nueva, con lo cual se establece y se mantiene una relación de suministro de hidrocarburo combinado a la primera zona de reacción, dentro del margen de desde 2:1 hasta 6:1, y la mezcla resultante, constituida por la alimentación combinada de hidrocarburos normalmente líquidos, se pone en contacto con el catalizador, en presencia de hidrógeno añadido, a una temperatura inferior a 260°C en la primera zona de reacción, y a una temperatura superior a 260°C en la segunda zona de reacción.

273295

104



5 En una realización más específica de la presente in
vención, se separa gas rico en hidrógeno del efluente de
la segunda zona de reacción, y se hace recircular hasta -
la primera zona de reacción, en una proporción de desde -
10 89 hasta 445 litros normales por cada litro de mezcla de
hidrocarburos suministrada a la primera zona de reacción,
y se añade hidrógeno nuevo a la corriente de gas circulan
te, en una cantidad sustancialmente igual a la cantidad -
de hidrógeno consumido por las reacciones en las dos zo
15 nas de reacción. En general, y, especialmente cuando se -
trata de recuperar hidrocarburos aromáticos del destilado
de hidrocarburos, resulta más ventajoso hacer circular el
gas rico en hidrógeno en una proporción no superior a 178
litros normales por litro de mezcla de hidrocarburos lí
15 quidos suministrada a la primera zona de reacción. Tam---
bién se ha encontrado particularmente ventajoso en el pre
sente procedimiento, introducir el hidrógeno nuevo en el
efluente de la primera zona de reacción. En la siguiente
descripción con más detalle de este procedimiento, se ha
20 rán evidentes más características del procedimiento de es
ta invención.

25 De las realizaciones precedentes, se deduce fácil---
mente que el procedimiento de la presente invención impli
ca la utilización de dos zonas de reacción distintamente
separadas e individuales, y la utilización de una serie -
particular de operaciones de tratamiento, de tal manera -
que la formación de polímeros y copolímeros de elevado pe
so molecular, y la pérdida de rendimiento representada ---
por el depósito de coque y de otro material carbonoso, ---
30 queden inhibidos hasta un grado que permita el tratamien-

273295



10 MAR. 1951

to durante un período de tiempo prolongado. Esta serie de operaciones de tratamiento regula el procedimiento de hidrorrefinación, de tal manera que la carga de hidrocarburos a tratar nunca esté en condiciones que favorezcan selectivamente, tanto la formación de coque como las reacciones de polimerización y copolimerización durante el curso del procedimiento, pero la cual es hidrorrefinada finalmente en las condiciones que ordinariamente producirían coque y productos de polimerización, si no fuera por la serie particular de operaciones de tratamiento. El hidrorrefinado se inicia en el presente procedimiento a temperaturas por bajo de aproximadamente 260°C en presencia de producto líquido sustancialmente saturado e hidrorrefinado, y en estas condiciones no se favorecen selectivamente las reacción de polimerización formadoras de coque. Se entiende aquí que "sustancialmente saturado" cuando trata del producto líquido hidrorrefinado del presente procedimiento, se refiere a la ausencia sustancialmente completa de hidrocarburos mono y diolefínicos. Cuando la carga de hidrocarburo nueva pasa a través de la serie de operaciones de tratamiento, se aumenta su temperatura hasta el nivel deseado y necesario, pero sólo en tanto sea compatible con sus tendencias a la formación de coque.

En el procedimiento de la presente invención, cada una de las zonas de contacto o de reacción, existe a una temperatura compatible con las características químicas del destilado que pasa a su través. Si así se desea, el destilado de hidrocarburo puede ser tratado de manera continua en una cámara de reacción única que tenga un adecuado equipo de intercambio de calor interno, ajustándose la

273295



10 MAR 1941

5 temperatura para que proporcione las dos zonas de reacción al pasar la carga a través del catalizador dispuesto dentro de la cámara de reacción. En algunos casos, un grado extremado de insaturación de la carga puede dar como resultado una elevación demasiado grande de la temperatura en la primera zona de reacción, debido a la exotermicidad de la reacción; es decir, el grado de hidrogenación que se está efectuando, es indicado por la diferencia de temperatura experimentada a través de la zona de reacción.

10 En tales casos, puede ser conveniente proporcionar la introducción por varios puntos de la carga, en diversas secciones intermedias de la primera zona de reacción, con el fin de evitar que tenga lugar un elevado grado de saturación en una porción particular del catalizador, y proporcionar también el enfriamiento de la corriente de carga al pasar a través de la zona de reacción. Por otra parte, pueden emplearse corrientes de extinción internas, cuando se debe considerar el aspecto de una elevación excesiva de temperatura. Preferiblemente, y, en particular en instalaciones comerciales en gran escala, el procedimiento de la presente invención se efectúa más ventajosamente en dos zonas de reacción, que tienen entre sí facilidades de intercambio de calor adecuadas.

20
25 El procedimiento de la presente invención puede ser entendido más claramente, por referencia al dibujo que se acompaña. Se entienda que el dibujo, así como su explicación, se da para fines de ilustración. En interés de la simplicidad y de la claridad, se han eliminado del dibujo diversos equipos de tratamiento tales como calentadores, condensadores, válvulas, controles e instrumentos; sola-

273295



104

mente se indican los recipientes y tuberías de conexión -
necesarias para el completo entendimiento del procedimien-
to. En la explicación del dibujo, el material de carga de
hidrocarburo se considerará idéntico al empleado en los -
5 ejemplos específicos indicados a continuación. Este mate-
rial de carga de hidrocarburo es sustancialmente no satu-
rado, teniendo un índice de bromo de aproximadamente 71,7,
un índice de dieno de aproximadamente 27,0, y conteniendo
aproximadamente 650 ppm de azufre. El material de carga -
10 de hidrocarburo entra en el procedimiento a través de la
tubería 1, y se mezcla en ella con producto líquido pre-
viamente hidrorrefinado e hidrógeno de reciclo procedente
de la tubería 22, continuando la mezcla resultante a tra-
vés de la tubería 1 hasta el interior del reactor 2. El -
15 producto hidrorrefinado que se hace recircular por la tu-
bería 22 y cuya procedencia se indica a continuación, se
emplea en una cantidad que dé como resultado una relación
de alimentación combinada al reactor 2 por encima de apro-
ximadamente 2:1. La relación de alimentación combinada se
20 define, como es natural, como la relación de la carga to-
tal de hidrocarburo líquido al reactor 2, con respecto a
la carga de hidrocarburo nuevo contenida en él; la rela-
ción de alimentación combinada tendrá un límite superior
de aproximadamente 6:1.

25 Una característica esencial de la presente inven-
ción es que la temperatura del material que entra en el -
reactor 2 sea inferior a aproximadamente 260°C, teniendo
un límite inferior de aproximadamente 150°C, a cuya tempe-
ratura se efectúa, por lo menos, la hidrogenación parcial
30 de las diolefinas y mono-olefinas, sin que tenga lugar su

273295



5 polimerización y/o copolimerización. El reactor 2 se man-
tiene bajo una presión comprendida en el margen de desde
aproximadamente 34 hasta aproximadamente 61 atmósferas; --
esta presión es aproximadamente 1,35 atmósferas superior
a la que se mantiene en el reactor 6, la segunda etapa --
del presente procedimiento, con el fin de compensar la --
caída de presión normal experimentada al pasar el mate---
10 rial a tratar desde una zona de reacción a la otra, a tra-
vés de los consiguientes dispositivos de distribución. El
efluente total procedente del reactor 2 se mezcla en la -
tubería 3 con hidrógeno de compensación, el cual entra en
el procedimiento a través de la tubería 23 y es forzado -
por el compresor 24 a través de la línea 25 a la presión
de operación. La mezcla resultante pasa a través de la tu-
15 bería 3 al interior del calentador 4, donde es calentada -
hasta una temperatura en exceso de aproximadamente 260°C,
teniendo un límite superior de aproximadamente 427°C. El
efluente del reactor 2 y el hidrógeno de compensación aña-
dido, ahora a una elevada temperatura, pasan a través de
20 la tubería 5 al reactor 6, segunda etapa del presente pro-
cedimiento. Sin embargo, como se ha indicado en lo que an-
tecede, el reactor 6 se mantiene bajo una presión impues-
ta de desde aproximadamente 34 hasta aproximadamente 55 -
atmósferas, a una presión ligeramente inferior que la im-
25 puesta en el reactor 2. La temperatura elevada en el reac-
tor 6, es necesaria para completar la saturación de hidro-
carburos diolefínicos y monocolefínicos, y para convertir
en amoníaco, sulfuro de hidrógeno y su hidrocarburo co---
rrespondientes, cualesquiera compuestos sulfurosos y ni--
30 trogenados remanentes. Cuando el procedimiento está fun--

273295



5 cionando eficazmente, el índice de dieno de los hidrocarburos líquidos que entran en el reactor 6, una medida de la concentración de hidrocarburos diolefinicos, será inferior a aproximadamente 2,0 y, preferiblemente, inferior a aproximadamente 1,5. La mayor proporción de la conversión de compuestos nitrogenados y sulfurosos contenidos en la carga de hidrocarburo, se efectúa en la primera zona de reacción, sirviendo la segunda zona de reacción para la función principal de saturar las monoolefinas originales y completar la saturación de las diolefinas, sin la consiguiente saturación de hidrocarburos aromáticos. Como se indica a continuación, la eficacia del funcionamiento del reactor 2 se comprueba fácilmente y se indica, por el índice de dieno e índice de bromo que muestra el producto líquido final extraído del separador 16 a través de la tubería 18.

10 El efluente total procedente del reactor 6, cuya porción normalmente líquida está saturada sustancialmente por completo, pasa por la tubería 7 a través del intercambiador de calor 8 y de la tubería 9 al refrigerante 10. La función del intercambiador de calor 8 es elevar la temperatura del efluente de producto hidrorrefinado y reciclado en las tuberías 21 y 22, hasta un nivel tal que la mezcla de carga de hidrocarburo nuevo y de efluente de producto reciclado, esté a la temperatura deseada al entrar en el reactor 2. La corriente de gas reciclado rico en hidrógeno procedente del compresor 29 pasa a través de la tubería 30 que une el efluente de producto reciclado de la línea 21, antes de que la mezcla sea calentada en el intercambiador de calor 8. La temperatura del efluente

273295



de producto procedente del reactor 6 se rebaja más en el refrigerante 10, antes de ser pasada a través de la tubería 11 al separador 12. El separador 12 funciona bajo la misma presión esencialmente que el reactor 6, y, de hecho, es el punto dentro del proceso desde el cual se controla la temperatura de operación impuesta en ambas zonas de reacción. El separador 12 funciona esencialmente a la temperatura ambiente del orden de aproximadamente 38°C o inferior, y sirve para separar el efluente de producto total procedente del reactor 6, en una fase gaseosa y en una fase de hidrocarburo normalmente líquido. La fase gaseosa, que contiene hidrógeno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos parafínicos ligeros, tales como metano, etano y propano, se extrae del separador 12 a través de la tubería 26 por medio del compresor 29, y una parte de la misma pasa a través de la tubería 30 a la tubería 21, donde se mezcla con, por lo menos, una parte de los hidrocarburos hidrorrefinados normalmente líquidos. Una parte por lo menos de la fase gaseosa se saca del procedimiento a través de la tubería 27, que lleva la válvula de control de presión 28, con el fin de evitar dentro del sistema el crecimiento de amoníaco y sulfuro de hidrógeno procedentes de la conversión de los compuestos sulfurados y nitrogenados contaminantes. Una parte del efluente de producto normalmente líquido procedente del reactor 6, pasa desde el separador 12 a través de la tubería 13 y de la válvula 14 a la tubería 31, y es impulsado por la bomba 20 a la presión de operación deseada a través de la tubería 21 hasta el interior del intercambiador de calor 8. Como se ha indicado en lo que antecede, el producto hidro

273295



5 rrefinado líquido se recicla por medio de la bomba 20, en una cantidad tal que la relación de alimentación combinada del material hidrocarburo líquido total que entra en el reactor 2, esté comprendida en el margen de desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 6:1. El hidrocarburo líquido en exceso procedente del separador 12, pasa a través de la tubería 15 al separador 16. El separador 16 sirve para eliminar del sistema más amoníaco, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos parafínicos ligeros, a través de la tubería 17. A través de la tubería 18, se sacan del proceso productos de hidrocarburo sustancialmente saturados por completo.

10 Como se indica en el dibujo, el producto hidrorrefinado que ha de ser reciclado para su mezcla con la carga de hidrocarburo nuevo, puede ser el producto de colas del separador en la tubería 18, y, en tal caso, se suministra a través de la tubería 31 y válvula 19, hasta la bomba 20. Aunque este método particular tiene la ventaja de reciclar solamente una parte del producto hidrorrefinado líquido sometido a separación, el método particularmente preferido consiste en tomar este producto hidrorrefinado del separador 12 a través de la tubería 13 y de la válvula 14. Este último método tiene diversas ventajas sobre el primero; la corriente líquida procedente del separador 12 está esencialmente a la presión de funcionamiento del reactor 2, y, por lo tanto, no necesita una nueva presurización intensa. Además, el tamaño del recipiente requerido para servir como separador 16, es significativamente disminuído cuando la parte de producto hidrorrefinado que debe ser reciclada, pasa directamente desde el separador 12 a

273295



5 través de la tubería 13, hasta la tubería 31 y la bomba -
20. En algunos casos, la corriente de reciclo de producto
puede ser obtenida a partir de ambas fuentes (separador a
presión elevada 12 y separador 16) con el fin de facili-
tar el control de las diversas temperaturas y velocidades
de circulación dentro del proceso. Los expertos en la téc-
nica de tratamiento del petróleo, pueden efectuar diver-
sas modificaciones en la realización ilustrada, y no se -
considera que estas modificaciones aparten el procedimien-
to resultante del objeto y espíritu de las reivindicacio-
nes anexas. A título de ilustración, el separador 12 pue-
de ser combinado con medios adicionales de separación y/o
absorción, dando como resultado una disposición de aparato
y esquema de circulación algo diferentes. Por ejemplo, --
15 puede preverse una inyección de agua en la tubería 9, con
el fin de absorber en ella el amoníaco, y, en tal caso, -
el agua y el amoníaco absorbido se eliminan del separador
12 por medios adecuados de control del nivel de líquido.
De manera similar, la fase gaseosa que debe ser recircula-
da desde el separador 12 y tubería 26, puede ser tratada
20 de manera que se efectúe la eliminación sustancialmente -
completa de sulfuro de hidrógeno y/o hidrocarburos parafi-
nicos ligeros.

25 La cantidad de carga de hidrocarburo nuevo al reac-
tor 2, será tal que dé como resultado una velocidad espa-
cial horaria de líquido (definida como volúmenes, medidos
como líquido, de carga de hidrocarburo por hora, por volu-
men de catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción)
comprendida en el margen de desde 0,5 hasta aproximadamen-
30 te 10,0. Como se ha establecido en lo que antecede, la --

273295



5 cantidad de producto hidrorrefinado que se recicla en la
tubería 22 para mezclarse con la carga de hidrocarburo --
nuevo en la tubería 1, será una cantidad tal que la rela-
ción de alimentación combinada al reactor 2, esté compren-
10 dida en el margen de desde aproximadamente 2:1. La corrien-
te reciclada de gas rico en hidrógeno, indicada en el di-
bujo como que se mezcla con el efluente de producto hidro-
rrefinado de la tubería 21 que entra en el intercambiador
de calor 8, será una cantidad comprendida en el margen de
15 desde aproximadamente 89 hasta aproximadamente 445 litros
normales (litros de gas medidos en condiciones normales -
de temperatura y presión), por litro de carga de hidrocar-
buro a la zona de reacción. Se prefiere, y se consigue un
funcionamiento más eficaz, cuando el hidrógeno que está -
siendo reciclado por el compresor 29 a través de la tube-
ría 30, sea menos de aproximadamente 178 litros normales,
por litro de la carga de hidrocarburo total que entra en
el reactor 2. Se puede introducir hidrógeno de compensa-
ción en el procedimiento desde cualquier fuente exterior-
20 adecuada, y lo será en una cantidad tal que compense la -
cantidad de hidrógeno que se consume dentro de ambas eta-
pas del procedimiento, para la eliminación destructiva de
compuestos nitrogenados y sulfurosos y para la saturación
de los hidrocarburos diolefínicos y monoolefínicos. El hi-
25 drógeno de compensación entra realmente en el proceso, en
la tubería de salida de la zona de reacción de la primera
etapa: por este método, sólo se permite pasar al interior
de la primera zona de reacción, sin haber sido tratada en,
por lo menos, una de las dos zonas de reacción, la carga
30 de hidrocarburo nuevo.



273235

5 El procedimiento de hidrorrefinación en dos etapas de la presente invención, es un proceso catalítico, y el catalizador empleado puede ser de la misma composición química y física en ambas zonas de reacción. Los compuestos catalíticos de hidrorrefinación adecuados, comprenden componentes metálicos seleccionados del grupo consistente en los grupos VI-A y VIII de la tabla periódica. Así, el catalizador comprenderá por lo menos un componente metálico seleccionado del grupo del cromo, molibdeno, tungsteno, -
10 hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, y mezclas de dos o más de estos componentes metálicos. El compuesto catalítico preferido para su utilización en el procedimiento en dos etapas de la presente invención, comprende molibdeno y, por lo menos, un
15 componente metálico seleccionado del grupo del hierro de la tabla periódica. El componente de molibdeno estará, generalmente, en la mayor concentración de desde aproximadamente 4% hasta aproximadamente 30% en peso, mientras que el componente metálico del grupo del hierro estará presente en una cantidad comprendida en el margen de desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 6%, siendo calculadas estas concentraciones sobre la base de los elementos.

25 Una característica esencial del compuesto catalítico es que los componentes metálicos activos catalíticamente, indicados anteriormente, estén soportados sobre un material portador no ácido. Generalmente, los componentes metálicos catalíticamente activos, están compuestos con cualquier material de óxido inorgánico refractario adecuado incluyendo alúmina, sílice, óxido de circonio, óxido de torio, óxido de boro, óxido de titanio, óxido de hafnio,
30

210250



5 y mezclas de dos o más de estos materiales. De manera si-
milar, otros componentes, en especial los miembros de la
familia de los halógenos y, en particular, fluor y/o clo-
ro, están combinados con frecuencia con los componentes -
10 metálicos y el material portador. Sin embargo, los compo-
nentes halógenos, así como algunos de los diversos óxidos
inorgánicos refractarios indicados más arriba, proporci-
onan al compuesto catalítico una particular función de ac-
tividad ácida, cuya función no es conveniente en el proce-
15 dimiento de la presente invención. Por ejemplo, un mate-
rial portador que comprende una combinación de alúmina y
sílice, poseerá suficiente actividad de hidrocracking pa-
ra afectar de manera adversa la consecución del objeto es-
pecífico de la presente invención. Por lo tanto, una ca-
20 racterística del procedimiento de la presente invención, -
es que los componentes metálicos catalíticamente activos
estén compuestos con un material portador de óxido inorgá-
nico refractario no ácido, excluyéndose así la utiliza-
ción de miembros de la familia de los halógenos y de --
25 otros componentes que proporcionen en alguna forma una --
función de actividad ácida al compuesto catalítico. Por -
lo tanto, un material portador particularmente preferido
para su utilización en la fabricación del catalizador em-
pleado en el procedimiento de la presente invención, es -
alúmina en sus muchas formas más o menos anhídras.

Aunque para la fabricación del compuesto catalítico,
pueden emplearse cualesquiera medios adecuados, unos me-
dios convenientes implican el empleo de técnicas de im-
30 pregnación sobre un material portador de alúmina previa-
mente formado. Por ejemplo, puede prepararse un cataliza-



235

5 dor que consiste en aproximadamente 2,2% en peso de cobalto y aproximadamente 5,7% en peso de molibdeno, calculados como sus elementos, por impregnación de partículas de alúmina de cualquier tamaño y/o forma adecuados, con una solución de impregnación simple de compuestos de cobalto y molibdeno adecuados y solubles en agua. Se puede efectuar una técnica de doble impregnación, por medio de la cual se compone primeramente el componente de molibdeno y, el material portador así impregnado, se somete a calcinación a temperatura elevada, seguida por un segundo procedimiento de impregnación, en el cual se compone el componente de cobalto. Los compuestos solubles en agua adecuados para su empleo en la preparación de la solución de impregnación incluyen ácido molíbdico, molibdato amónico, 10 nitrato de cobalto hexahidrato, cloruro de cobalto hexahidrato, nitrato de níquel hexahidrato y semejantes. Después de la impregnación, se seca el catalizador a una temperatura comprendida en el margen de desde aproximadamente 93° hasta aproximadamente 204°C y, a continuación, se 15 somete a un procedimiento de calcinación en una atmósfera de aire, a una temperatura elevada de desde aproximadamente 260° hasta aproximadamente 538°C. Después de la calcinación del material portador impregnado, puede tratarse el compuesto de cualquier manera encaminada a provocar la 20 existencia de los componentes metálicos en una forma particularmente deseada. De esta manera, el compuesto puede ser tratado de manera que los componentes metálicos se conviertan sustancialmente a la forma de óxidos o sulfuros.

25 Cuando se siguen las condiciones precedentes de operaciones y tratamientos de elaboración, el procedimien-

30



273235

to de la presente invención es capaz de funcionar con éxito y eficazmente, durante un período de tiempo prolongado. Sin embargo, como ocurre virtualmente en todos los procedimientos conducidos catalíticamente, existe un grado de desactivación inherente y que tiene lugar de manera natural, del compuesto catalítico empleado dentro de la zona de reacción. Esta desactivación no es la rápida desactivación que concebiblemente podría resultar de diversos trastornos importantes de funcionamiento, debidos por ejemplo a interrupciones de circulación o a cambios bruscos en las condiciones de funcionamiento. En el presente procedimiento de hidrorrefinación en dos etapas, el catalizador alcanzará finalmente un nivel de desactivación como resultado del deterioro natural del catalizador, del depósito de coque y de otro material carbonoso durante el prolongado período de operación, y de la formación de diversos productos de polimerización, todos los cuales tienen tendencia a proteger del material que se está tratando, los centros y superficies activos del catalizador. Aunque las técnicas de tratamiento de la presente invención permiten la utilización del compuesto catalítico durante un período de tiempo prolongado, eliminando virtualmente las reacciones de polimerización y copolimerización, es prácticamente imposible que esta eliminación sea efectuada de una manera completa. De manera similar, el depósito de coque y otro material carbonoso alcanzará, eventualmente, el nivel para el cual el catalizador resulta desactivado hasta el punto de que el procedimiento no sea ya económicamente factible. En tales casos, el catalizador puede ser fácilmente reactivado por un medio bastante simple que no pre-

5

10

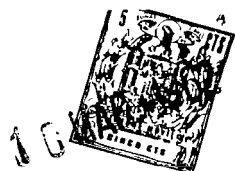
15

20

25

30

273295



5 cisa un período de tiempo de parada prolongado. Después -
de un período de funcionamiento prolongado, cuando parece
que el catalizador ha sido desactivado hasta el punto que
sea conveniente la reactivación, se interrumpe la intro-
ducción de material de carga hidrocarburado, pero se man-
tiene la presión de la instalación continuando la circula-
ción de la corriente de gas reciclado rico en hidrógeno.
Con el fin de regenerar el catalizador, se aumenta la tem-
peratura de la primera etapa del presente procedimiento -
10 hasta un nivel dentro del margen normalmente mantenido en
la segunda etapa de la zona de reacción; es decir, dentro
del margen de desde aproximadamente 260° hasta aproxima-
mente 427°C. La corriente de gas rico en hidrógeno que --
circula, sirve para separar el catalizador de los produc-
tos de polimerización formados durante el período de opera-
15 ción, y efectúa esta separación en el período relativamen-
te corto de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente
12 horas. En los casos en que la desactivación catalítica
parece haber sido el resultado del depósito de coque y ma-
20 terial carbonoso, puede eliminarse eficazmente este mate-
rial por combustión en una atmósfera de aire. La tempera-
tura en la primera zona de reacción se rebaja, a continua-
ción, hasta un nivel por debajo de aproximadamente 260°C,
y se vuelve a introducir la carga de hidrocarburo nuevo, -
mezclada con producto reciclado hidrorrefinado.

25 El siguiente ejemplo se da para ilustrar más el pro-
cedimiento de la presente invención, y para indicar los -
beneficios conseguidos por medio de su utilización.

EJEMPLO

30 El catalizador empleado en este ejemplo se preparó

273295

10 MAR



5 utilizando gránulos cilíndricos de alúmina de 3,2 mm por
3,2 mm. Los gránulos de alúmina fueron impregnados con --
una sola solución de impregnación que contenía suficiente
ácido molíbdico (85% en peso de óxido de molibdeno) y ni-
trato de cobalto hexahidrato, para dar como resultado un
10 compuesto catalítico final conteniendo 2,2% en peso de co-
balto y 5,7% en peso de molibdeno, calculado como sus ele-
mentos. Después de la impregnación de los gránulos de alú-
mina, se secó el compuesto a una temperatura de aproxima-
damente 93°C, y se calcinó a una temperatura elevada de --
aproximadamente 482°C en una atmósfera de aire. Después --
del procedimiento de calcinación, se rebajó la temperatu-
ra hasta aproximadamente 399°C y se trató el catalizador
a esta temperatura con una mezcla de hidrógeno y sulfuro
15 de hidrógeno, con el fin de convertir los componentes de
cobalto y molibdeno en sus sulfuros.

Este catalizador se empleó en la hidrorrefinación --
de un subproducto de aceite ligero procedente de una uni-
dad de craquing comercial, diseñada y hecha funcionar pa-
ra la producción de etileno. Antes de ser utilizado como
20 material de carga hidrocarburado para el procedimiento en
dos etapas de la presente invención, este subproducto de
acetie ligero se redestiló con el fin de eliminar hidrocar-
buros parafínicos ligeros y de producir un destilado de --
25 hidrocarburos con un punto final de ebullición de aproxi-
madamente 138°C, eliminando los hidrocarburos no satura-
dos de punto de ebullición superior a esta temperatura.
Como parte del subproducto de una operación de craquing,--
este material de carga de destilado hidrocarburado estaba
30 caracterizado por una gran proporción de hidrocarburos --

273295



5 aromáticos, hidrocarburos mono-olefínicos, e hidrocarburos diolefínicos. Además, la carga estaba contaminada por la presencia de compuestos nitrogenados y compuestos sulfurados, los últimos en una cantidad de aproximadamente 650 partes por millón, calculadas como azufre elemental. El objeto principal para el cual se iba a hidrorrefinar este material de carga de destilado hidrocarburado, era utilizar el efluente de producto hidrorrefinado como material de carga para una unidad diseñada para la recuperación de 10 hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Antes de ser tratado de acuerdo con el método de la presente invención, este material de carga hidrocarburado particular que se caracteriza por los análisis dados en la siguiente tabla I, no era adecuado como material para 15 recuperar de él hidrocarburos aromáticos; los compuestos sulfurados y nitrogenados, así como las mono-olefinas y diolefinas, serían recuperadas en el concentrado en benceno, interfiriendo subsiguientemente con las funciones a las que estaba destinado este concentrado en benceno. Por 20 lo tanto, fue necesario efectuar la eliminación destructiva de los compuestos sulfurados y nitrogenados, y saturar las olefinas y diolefinas de una manera que asegurara la producción continua de un material adecuado para ser cargado al sistema de recuperación de aromáticos a lo largo de un período de tiempo prolongado. 25

273295

10 MAR

TABLA I

	Peso específico a 15,6°C	0,7805
	Destilación según ASTM 100 ML, °C	
	Punto de ebullición inicial	
	10%	52
5	30%	61
	50%	69
	70%	78
	90%	89
	Punto final de ebullición	109
		137
	Concentración de azufre, p.p.m.	650
	Índice de bromo	71,7
	Índice de dieno	27,0

10

La parte siguiente de este ejemplo se dá para ilustrar el funcionamiento ineficaz y sin éxito de un procedimiento de hidrorrefinación en dos etapas, cuando el mismo no se efectúa de acuerdo con la presente invención. Las diversas condiciones de funcionamiento e inspecciones de la corriente que prevalecen durante esta operación, se dan en la siguiente Tabla II.

15

TABLA II

DIAS EN CIRCULACION

CONDICIONES DE OPERACION

Temperatura de entrada al reactor núm. 1, °C
 Diferencia de temperatura del reactor № 1, °C
 Temperatura de entrada al reactor № 2, °C
 Diferencia de temperatura del reactor № 2, °C
 Presión de descarga del reactor, atm.
 Presión del separador, atm.
 Diferencia de presión, atm.

VELOCIDADES DE CARGA

Carga del reactor № 1, m³/día
 Reciclo líquido al reactor № 1, m³/día
 Reciclo de gas al reactor № 1, m³/día
 Relación de alimentación combinada

INSPECCIONES DE LA CORRIENTE

Carga del reactor № 1
 Peso específico
 Punto de ebullición inicial, °C
 50%, °C.
 Punto final, °C
 Índice de dieno
 Reciclo al reactor № 1
 Índice de dieno
 Índice de bromo
 Colas del separador
 peso específico
 Punto inicial de ebullición, °C
 50%, °C
 Punto final, °C
 Índice de dieno
 Índice de bromo

	1	3	8	12
Temperatura de entrada al reactor núm. 1, °C	215	215	213	217
Diferencia de temperatura del reactor № 1, °C	15	18.3	18.9	19.5
Temperatura de entrada al reactor № 2, °C	308	308	311	316
Diferencia de temperatura del reactor № 2, °C	63.5	61.2	59.6	63.5
Presión de descarga del reactor, atm.	52.6	53.3	54.3	56.6
Presión del separador, atm.	51	51	51	51
Diferencia de presión, atm.	1.6	2.3	3.3	5.6
Carga del reactor № 1, m ³ /día	131	155	134	152
Reciclo líquido al reactor № 1, m ³ /día	916	692	643	676
Reciclo de gas al reactor № 1, m ³ /día	61000	58900	58900	54800
Relación de alimentación combinada	8.0	5.5	5.8	5.4
Carga del reactor № 1	.785	.785	.785	.796
Peso específico	41	38	38	39
Punto de ebullición inicial, °C	74	76	73	79
50%, °C.	135	132	129	124
Punto final, °C	-	-	29.8	-
Índice de dieno	1.7	1.7	1.5	-
Reciclo al reactor № 1	56.2	62.0	-	-
Índice de dieno	.838	.831	-	.837
Índice de bromo	77	77	79	76
Colas del separador	94	93	93	93
peso específico	234	210	193	211
Punto inicial de ebullición, °C	-	-	-	-
50%, °C	0.18	0.18	0.22	-
Punto final, °C	-	-	-	-
Índice de dieno	-	-	-	-
Índice de bromo	-	-	-	-

10 MAR 1955

10 MAR 1955



273295



5 El compuesto catalítico, dispuesto en ambas zonas de reac-
ción, fué el compuesto previamente sulfurado anteriormen-
te descrito, de alúmina, 2'2% en peso de cobalto y 5,7% -
en peso de molibdeno, calculados como sus elementos. La -
carga pasó a través de la primera zona de reacción, mante-
nida a una temperatura de entrada a ella de aproximadamen-
te 216°C, en presencia de aproximadamente 56630 m3/día de
gas de reciclo, y se obtuvo reciclo líquido procedente --
del efluente de la primera zona de reacción, el último en
10 una cantidad para proporcionar una relación de alimenta-
ción combinada de desde aproximadamente 5,0 hasta aproxi-
madamente 6,0. Además de la carga de hidrocarburo nuevo,-
el gas de reciclo rico en hidrógeno y el reciclo de efluen-
te líquido, la carga para la primera zona de reacción con-
tenía también la cantidad de hidrógeno necesaria para com-
pensar el que se consumía en el procedimiento. El efluen-
te procedente de la primera zona de reacción paso a la se-
gunda zona de reacción a una temperatura de entrada en --
ella de aproximadamente 316°C. En este tipo de operación,
15 se pueden emplear varias variables para indicar la efica-
cia de la operación: la diferencia de presión, medida des-
de la descarga del compresor de gas de reciclo hasta la -
presión controlada del separador a presión elevada en la
tubería de efluente procedente de la segunda zona de reac-
20 ción, indica la cantidad de productos de polimerización -
que han sido depositados dentro de la zona de reacción y
conducciones correspondientes; la diferencia de temperatu-
ra a través de cada uno de los dos lechos de catalizador,
es una indicación del grado de saturación que se está con-
siguiendo dentro de la zona de reacción particular. Ade---

25
30

273295



más, la cantidad de hidrocarburos no saturados contenidos en la fracción de colas del separador, medida por su índice de bromo y su índice de dieno, indica la eficacia total del procedimiento, ya que, para todos los fines prácticos, estas cifras serían cero.

5

Como se indicó en la Tabla II, la unidad funcionó durante un período de 12 días consecutivos, siendo desmontada en el treceavo día de operación, como resultado de que la diferencia de presión había aumentado hasta un nivel de aproximadamente 6,8 atmósferas. Poco antes de desmontarse la unidad, se determinaron como sigue los diversos índices de dieno de las varias corrientes: la carga del reactor tenía un índice de dieno de 29,3; el índice de dieno de la corriente de líquido reciclado desde la salida de la primera zona de reacción hasta la entrada de la primera zona de reacción, era 1,7; la fracción de colas del separador mostró un índice de dieno de 0,15 y el ensayo "de espátula" de esta corriente indicó que era agria.

10

15

Por inspección del catalizador en la primera zona de reacción, se descubrió un residuo gomoso que se extendía hasta aproximadamente $1/3$ dentro del lecho catalizador. El catalizador fué regenerado con aire para eliminar coque y material hidrocarbonoso, y fué presulfurado con sulfuro de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 379°C.

20

25

Después de la regeneración del catalizador en la primera zona de reacción, la unidad funcionó durante un período de 14 días, cuyos 10 primeros se indican en la siguiente Tabla III.

TABLA III

DIAS EN FUNCIONAMIENTO

CONDICIONES DE OPERACION

Temperatura de entrada al reactor No 1, °C
 Diferencia de temperatura en el reactor No 1, °C
 Temperatura de entrada al reactor No 2, °C
 Diferencia de temperatura en el reactor No 2, °C
 Presión de descarga del compresor, atm.
 Presión del separador, atm.
 Diferencia de presión, atm.

VELOCIDADES DE CARGA

Carga del reactor No 1, m³/día
 Reciclo líquido al reactor No 1, m³/día
 Reciclo de gas al reactor No 1, m³/día
 Relación de alimentación combinada

INSPECCIONES DE LA CORRIENTE

Carga del reactor No 1
 Peso específico
 Punto de ebullición inicial, °C
 50%, °C
 Punto final, °C
 Índice de dieno
 Reciclo al reactor No 1
 Índice de dieno
 Índice de bromo
 Colas del separador
 Peso específico
 punto de ebullición inicial, °C
 50%, °C
 Punto final, °C
 Índice de dieno
 Índice de bromo

	1	3	9	10
Temperatura de entrada al reactor No 1, °C	216	220	221	222
Diferencia de temperatura en el reactor No 1, °C	16.7	20	21.6	17.8
Temperatura de entrada al reactor No 2, °C	312	313	317	303
Diferencia de temperatura en el reactor No 2, °C	86.5	69	74	93.5
Presión de descarga del compresor, atm.	52.5	52.5	53	54
Presión del separador, atm.	51	51	51	51
Diferencia de presión, atm.	1.5	1.5	2	3
Carga del reactor No 1, m ³ /día	148	155	159	196
Reciclo líquido al reactor No 1, m ³ /día	744	676	588	843
Reciclo de gas al reactor No 1, m ³ /día	63750	60100	56630	57000
Relación de alimentación combinada	5.9	5.4	4.7	5.3
Carga del reactor No 1	.782	.777	.775	.770
Peso específico	37	42	40	42
Punto de ebullición inicial, °C	73	72	71	70
50%, °C	134	133	138	121
Punto final, °C	-	27.2	-	27.2
Índice de dieno	2.0	1.8	1.7	3.6
Reciclo al reactor No 1	66.4	61.0	34.2	33.8
Índice de dieno				
Índice de bromo				
Colas del separador				
Peso específico	.825	.820	.810	-
punto de ebullición inicial, °C	67	70	72	-
50%, °C	88	89	89	-
Punto final, °C	220	218	-	-
Índice de dieno	0.69	0.54	-	0.15
Índice de bromo	-	0.30	0.32	-

273295



273295



En el catorceavo día de esta operación, se paró la
unidad debido a una diferencia de presión de 5,4 atmósferas.
Al inspeccionar el sistema de reactor de la primera etapa,
se encontró que las tuberías de carga que conducían al re-
cipiente del reactor, estaban extremadamente obstruidas -
con coque y otro material carbonoso, y, justamente antes
del lecho de catalizador, se encontró un producto de poli-
merización gomoso. Como se indica en la Tabla III, inclu-
so los primeros 10 días de esta operación fueron no satis-
factorios: el índice de dieno del efluente de la primera
etapa había aumentado hasta 3,6, saturando evidentemente
la primera etapa las mono-olefinas de manera selectiva --
(como se hizo evidente por la disminución del índice de --
bromo); las colas del separador (carga final a la unidad
de recuperación de aromáticos), mostraron un índice de --
dieno de 0,15 hasta aproximadamente 0,5, y estaban toda-
avía contaminadas por mono-olefinas; además, la diferencia
de temperatura de la segunda etapa aumentó desde aproxima-
damente 72°C hasta aproximadamente 94,5°C, indicando que
esta segunda etapa estaba siendo forzada a ejecutar fun-
ciones destinadas a ser efectuadas en la primera etapa.
El catalizador en la primera etapa fue regenerado como an-
tes y fué sulfurado "in situ" con sulfuro de hidrógeno a
una temperatura de 379°C. La siguiente operación prosi-
guió durante solamente 10 días, aumentando de nuevo la di-
ferencia de presión hasta un nivel de 5,4 atmósferas con
aumento del índice de dieno del efluente de la primera --
etapa hasta 2,85.

Durante los pocos períodos de operación siguientes,
el hidrógeno de compensación se introdujo en la zona de --

2 3 15



5 reacción de la segunda etapa, siendo el único hidrógeno - que pasaba al interior de la primera etapa, el de reciclo procedente del separador a elevada presión. La diferencia de presión, en 12 días de funcionamiento, aumentó solamente 0,34 atmósferas, pero el índice de dieno en el efluente de la zona de reacción aumentó hasta 2,73, mientras -- que el índice de bromo de la fracción de colas del separador aumentó desde 0,18 hasta 0,43, resultando esta corriente agria al ensayo "de espátula".

10 Las dos operaciones siguientes, de nueve y cinco -- días de duración, indicaron resultados similares a los experimentados anteriormente; en la primera, el índice de dieno del efluente de la primera etapa aumentó hasta 4,98 y el índice de bromo de las colas del separador hasta -- 1,43; la última operación de 5 días terminó cuando el índice de dieno fué de 5,23 y el índice de bromo de 1,5. En -- ambas operaciones, aumentó continuamente la diferencia de presión, aproximadamente 0,34 atmósferas por día.

20 La unidad se paró de nuevo y se inspeccionaron los depósitos carbonosos y de coque y los productos de polimerización. Se efectuaron cambios en la circulación del proceso para conformar la unidad a la circulación preferida de la presente invención: se tomaron medidas para obtener material de reciclo líquido procedente de la corriente de efluente líquido de la segunda etapa en el separador a -- 25 presión elevada, y para controlar su temperatura por medio de intercambio de calor con el efluente total de la -- segunda etapa; se decidió continuar introduciendo el hidrógeno de compensación en la segunda etapa de la zona de 30 reacción, ya que esta característica había mostrado ante-



2 02 05

10

5

10

riormente un efecto beneficioso evidente para mantener -- una diferencia de presión desde la descarga del compresor de reciclo hasta el recipiente a presión elevada. Como resultado de estos cambios, la carga líquida a la zona de reacción de la primera etapa sería diluida esencialmente con un producto hidrorrefinado virtualmente saturado por completo, con lo cual disminuiría considerablemente el grado de insaturación de la carga total y habría menos oportunidades de que entrara oxígeno en la zona de reacción de la primera etapa, ya que el único material gaseoso que sería introducido en ella habría sido ya sometido a tratamiento en ambas zonas de reacción.

Las condiciones de funcionamiento y las inspecciones de la corriente se dan en la siguiente Tabla IV:

TABLA IV

DIAS EN FUNCIONAMIENTO

CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO

Temperatura de entrada al reactor Nº 1, °C
 Diferencia de temperatura en el reactor Nº 1, °C.
 Temperatura de entrada al reactor Nº 2, °C.
 Diferencia de temperatura en el reactor Nº 2, °C
 Presión en el reactor Nº 1, atm.
 Presión en el reactor Nº 2, atm.
 (-) Diferencia de presión en la instalación, atm.

VELOCIDADES DE CARGA

Carga al reactor Nº 1, m³/día
 Reciclo líquido al reactor Nº 1, m³/día
 Reciclo de gas al reactor Nº 1, m³/día
 Relación de alimentación combinada

INSPECCIONES DE LA CORRIENTE

Carga del reactor Nº 1
 Peso específico
 Punto de ebullición inicial, °C
 50%, °C
 punto final, °C.
 Índice de dieno
 Efluente del reactor Nº 1
 Índice de dieno
 Colas del separador
 Peso específico
 Punto inicial de ebullición, °C
 50%, °C.
 Punto final, °C.
 Índice de bromo
 Índice de dieno

	1	3	10	18	27
Temperatura de entrada al reactor Nº 1, °C	211	209	212	211	211
Diferencia de temperatura en el reactor Nº 1, °C.	41.6	38.9	42.7	48.8	44.5
Temperatura de entrada al reactor Nº 2, °C.	361	356	358	351	346
Diferencia de temperatura en el reactor Nº 2, °C	19.4	27.8	26.8	37.2	41.5
Presión en el reactor Nº 1, atm.	-	-	52.0	52.0	52.3
Presión en el reactor Nº 2, atm.	-	-	50.6	50.6	50.3
(-) Diferencia de presión en la instalación, atm.	1.84	2.04	2.24	2.39	2.65
Carga al reactor Nº 1, m ³ /día	93	84.6	99.7	86	80.4
Reciclo líquido al reactor Nº 1, m ³ /día	184	184	184	199	199
Reciclo de gas al reactor Nº 1, m ³ /día	99000	99000	93400	93400	93400
Relación de alimentación combinada	3.0	3.2	2.8	3.3	3.5
Carga del reactor Nº 1	.795	.788	.765	.765	.766
Peso específico	37	36	38	41	34
Punto de ebullición inicial, °C	90	82	73	69	77
50%, °C	139	139.5	133	129	134
punto final, °C.	-	-	-	24.6	-
Índice de dieno	-	0.23	-	-	-
Efluente del reactor Nº 1	.808	.830	.802	.797	.802
Índice de dieno	69	71	70	69	74
Colas del separador	86	98	89	88	93
Peso específico	214	210	202	192	209.5
Punto inicial de ebullición, °C	0.22	0.24	0.19	0.19	-
50%, °C.	0.17	-	-	-	-
Punto final, °C.	-	-	-	-	-
Índice de bromo	-	-	-	-	-
Índice de dieno	-	-	-	-	-

(-) Diferencia de presión desde la descarga del compresor hasta el separador a presión elevada.



23295



5 Resulta inmediatamente evidente que el método de la
presenté invención efectúa un cambio significativo en el
funcionamiento de la unidad. Después de 27 días de funcio
namiento, casi tres veces la duración de la mayoría de --
10 los ensayos previos, la diferencia de presión había aumen
tado solamente 0,82 atmósferas, o sea menos de aproximada
mente 0,032 atmósferas por día de funcionamiento. El índi
ce de dieno del efluente de la primera etapa fué por con
siguiente inferior a 0,3 y el índice de dieno de la frac
ción de cola del separador (después del primer día de fun
cionamiento) fué cero; esta corriente también fué conti--
15 nuamente dulce al ensayo de espátula. Es más significativo
el hecho de que la relación de alimentación combinada se
rebajó hasta aproximadamente 3,5; este resultado permitirá
por último aumentar la cantidad de carga nueva a la uni--
dad, ya que la zona de reacción se diseña considerando la
cantidad total de hidrocarburos que se han de introducir
en ella. El que la carga nueva a la unidad de la primera
etapa sea aproximadamente 56 m³/día inferior que en los -
20 ensayos previos, se explica por el hecho de que no se dis
ponía de carga adicional en el momento en que se estaban
reuniendo los datos de la Tabla IV.

25 La memoria y ejemplos precedentes y los datos mos--
trados en la Tabla IV, indican claramente el método de la
presente invención y los beneficios a conseguir por medio
del procedimiento de hidrorrefinación en dos etapas de es
ta invención.

30 La presente solicitud que corresponde a la presenta
da en los Estados Unidos de América, el 28 de Diciembre -
de 1960, bajo el número 78.961, se acoge a los beneficios

273295
273295



del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

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:

10

1.º.- Un procedimiento para refinar un destilado de hidrocarburo formador de coque, en el cual una corriente de carga de dicho destilado es puesta en contacto en presencia de hidrógeno añadido a presión superatmosférica y a una temperatura relativamente baja, del orden de por lo menos 150º C, con un catalizador de hidrorrefinación en una primera zona de reacción, el efluente de dicha primera zona es calentado a una temperatura mayor y puesto en contacto a presión superatmosférica y a una temperatura de, en esencia, no más de 427º C, con un catalizador de hidrorrefinación en una segunda zona de reacción y el efluente de dicha segunda zona es separado en una corriente gaseosa y una corriente de producto líquida, conteniendo esta última sustancialmente los componentes normalmente líquidos del efluente de dicha segunda zona, caracterizado porque dicha corriente de carga, antes de su reacción en dicha primera zona, es mezclada con una parte de dicha corriente líquida de producto en una proporción de 1 a 5 volúmenes de producto líquido por volumen de nueva carga hidrocarbonada, y la mezcla resultante es puesta en con-

15

20

25

30

273295



tacto en presencia del hidrógeno añadido con el catalizador a una temperatura de menos de 260° C en la primera zona de reacción y a una temperatura de más de 260°C en la segunda zona de reacción.

5 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque se separa gas rico en hidrógeno del efluente de la segunda zona de reacción y es hecho circular de nuevo a la primera zona de reacción en una proporción de 89 a 445 litros normales por litro de mezcla de hidrocarburos líquida suministrada a la primera zona de reacción y se añade hidrógeno nuevo al gas circulante en una cantidad sustancialmente igual a la cantidad de hidrógeno consumida por las reacciones en las dos zonas de reacción.

10

15 3º.- Un procedimiento según el punto 2º, caracterizado porque el gas rico en hidrógeno es hecho circular de nuevo a la primera zona de reacción en una proporción de no más de 178 litros normales por litro de mezcla hidrocarbonada líquida suministrada a la primera zona de reacción y el hidrógeno nuevo es introducido en el efluente de la primera zona de reacción.

20

25 4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque la mezcla de carga hidrocarbonada nueva, producto líquido recirculado y gas hidrógeno es puesta en contacto en cada zona de reacción -- con un catalizador de hidrorrefinación que contiene de 4 a 30% de peso de un componente de molibdeno y de 1 a 6% -- en peso de un componente metálico del grupo del hierro, -- cada uno de ellos calculado como metal, sobre un portador de alúmina no ácido.

30 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun--



273295

tos 1º a 4º, caracterizado porque la separación del efluen-
te de la segunda zona de reacción en la corriente gaseosa
y la corriente de producto líquido se efectúa en una zona
de separación mantenida a una temperatura de no más de --
5 unos 38º C y a una presión dentro de los límites de 34 a
55 atmósferas, una corriente de producto hidrocarbonado --
es hecha pasar desde dicha zona de separación a la prime-
ra zona de reacción para su mezcla con el destilado de hi-
drocarburo formador de coque, mientras que una segunda co-
10 rriente de hidrocarburo líquido es hecho pasar desde di-
cha zona de separación a una zona de fraccionamiento para
la recuperación del producto destilado hidrorrefinado.

6º.- Un procedimiento según el punto 5º, caracteri-
zado porque una parte de la corriente gaseosa separada es
15 retirada de la zona de separación y del proceso, otra par-
te de dicha corriente gaseosa separada es mezclada con la
corriente de hidrocarburo líquido que se está haciendo pa-
sar desde dicha zona de separación a la primera zona de --
reacción y la corriente mixta resultante es puesta en per-
20 mutación térmica indirecta con el efluente de la segunda
zona de reacción antes de ser mezclada con la carga de --
destilado hidrocarbonado formador de coque a la primera --
zona de reacción.

7º.- Un procedimiento para refinar un destilado de
25 hidrocarburo formador de coque.

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

273295



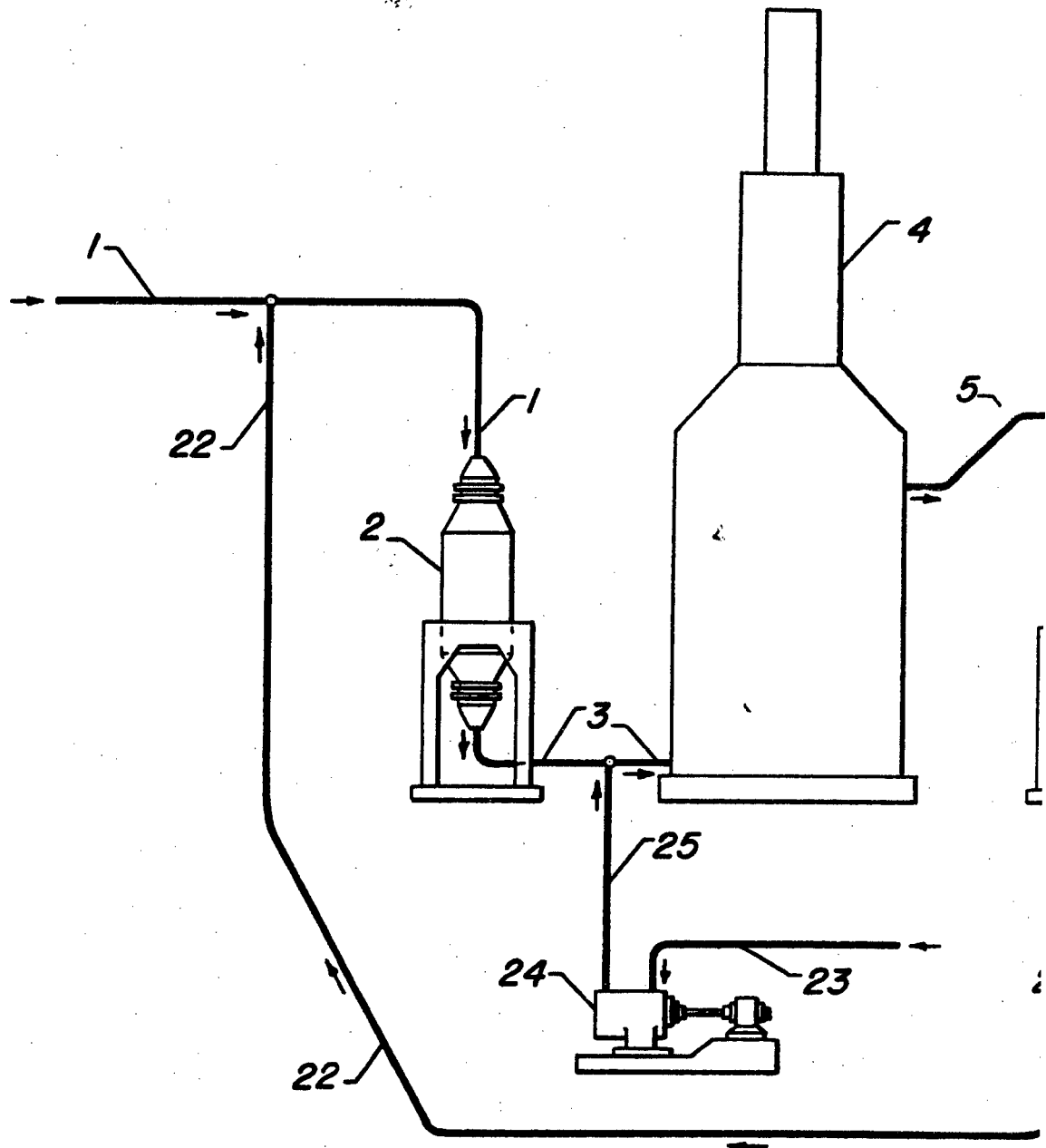
Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

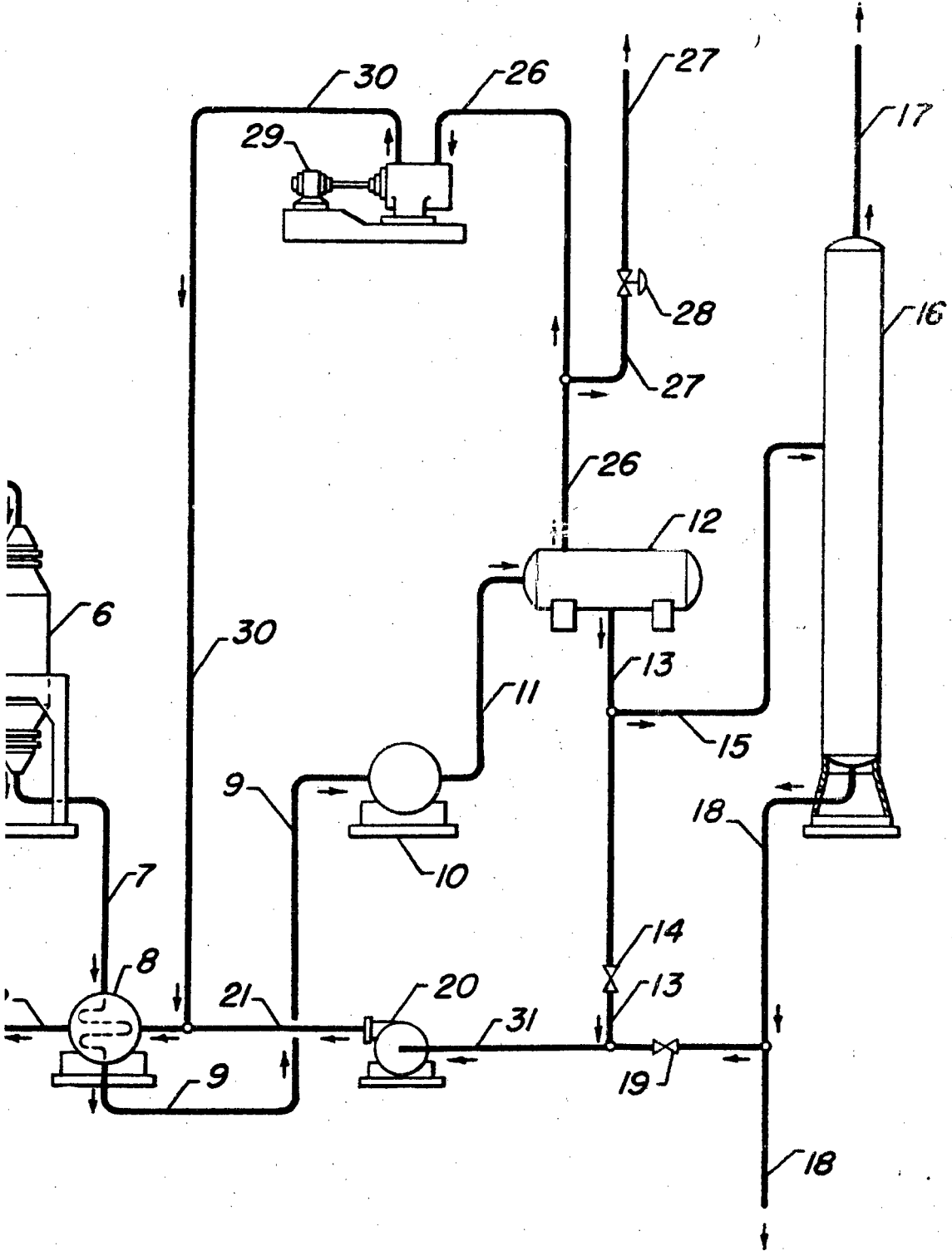
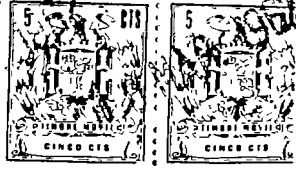
10 MAR. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poder

G.D.S.



273295



Alberto de Elizabeta
Por Poder