

FEB. 1963

Case 981



282237

282237

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de  
PATENTE DE INVENCION

formulada el 7 de Noviembre de 1962, con el Número 282.237

e n

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 Uni-  
dos de América, por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRO-REFINACION DE UN DESTILADO DE HIDROCAR  
BURO QUE CONTIENE AZUFRE

---

La presente invención se refiere a un proceso para la hidrorre-  
finación de destilados de hidrocarburos que contienen azufre.

En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas,  
se utiliza el término "destilado de hidrocarburo" para significar di-  
5 versos hidrocarburos y mezclas o fracciones de hidrocarburos que exis-  
ten en estado natural o que resultan de diversos procesos de conversión.  
Estos destilados de hidrocarburos contienen frecuentemente impurezas  
que deben ser eliminadas antes de que las mezclas sean adecuadas para  
el uso a que se destinan. Entre estas impurezas se encuentran compues  
10 tos sulfurosos, compuestos nitrogenados, compuestos oxigenados y diver

282237



5            sos contaminantes metálicos. Generalmente, la impureza más corriente  
             es azufre combinado, el cual existe por lo general dentro de la frac-  
             ción de hidrocarburo como mercaptano, tiofeno o sulfuro. Estos compues-  
             tos sulfurosos se eliminan con frecuencia parcialmente por medio de un  
10           proceso adecuado de hidrodeshulfuración en el que las moléculas que lle-  
             van azufre se convierten con formación de sulfuro de hidrógeno. General-  
             mente, el mismo tratamiento es eficaz para eliminar las moléculas que  
             llevan nitrógeno, convirtiéndolas en los hidrocarburos correspondientes  
             y amoníaco. Además de los contaminantes anteriormente mencionados, los  
15           destilados de hidrocarburos pueden contener hidrocarburos no saturados,  
             tanto monocolefinicos como diolefinicos, pudiendo incluir por lo tanto  
             compuestos tales como estireno, isopreno y dicitlopentadieno. Estos hi-  
             drocarburos no saturados comunican características de coque al desti-  
             lado de hidrocarburo, y, cuando se somete este último a la hidrosulfu-  
20           ración para eliminar el azufre, el nitrógeno y el oxígeno, puede haber  
             dificultades para efectuar el grado necesariamente deseado de reacción  
             debido a la formación de coque y de otro material carbonoso. El depósi-  
             to de coque es especialmente perjudicial a temperaturas por encima de  
             unos 260°C. Por ejemplo, en el cracking térmico de un aceite para pro-  
25           ducir etileno, se obtiene un destilado de hidrocarburo de amplio margen  
             de ebullición que puede contener aproximadamente 1000 partes por millón  
             de azufre y/o nitrógeno, o más, suficiente cantidad de hidrocarburos  
             olefinicos para dar un índice de bromo de aproximadamente 70,0, e hi-  
             drocarburos diolefinicos en cantidad para dar un índice de dieno de  
30           aproximadamente 30,0 o más. En una unidad de hidrodeshulfuración de una  
             sola etapa, que funciona a la temperatura elevada necesario para efectuar  
             una hidrogenación aceptable de los hidrocarburos monocolefinicos y dio-  
             lefinicos, así como la eliminación destructiva de compuestos sulfurosos  
             y nitrogenados, tiene lugar una excesiva polimerización y copolimeriza-  
             ción de los hidrocarburos olefinicos y diolefinicos, con el resultado

282237



de que las zonas de reacción, los calentadores y el resto del equipo pueden resultar obstruidos por la formación en ellos de depósitos del producto de polimerización.

5 En un esfuerzo para superar estas dificultades se han propuesto procesos de hidrosulfuración en varias etapas. Los procesos en varias etapas se regulan de tal manera que el material de carga se expone sólo brevemente a las condiciones que favorecen las reacciones de polimerización y, aunque se mejora la eficacia total de la operación, tienen lugar por último efectos perjudiciales procedentes de la formación de depósitos de un material carbonoso polimerizado. El objeto de la presente invención es proporcionar un método apreciablemente más eficaz para la hidrorrefinación en varias etapas de fracciones de destilado de hidrocarburo que contienen azufre, sin incurrir en una excesiva formación de depósitos de coque sobre el catalizador de hidrosulfuración ni dentro de otras partes del equipo de proceso.

10 Así, la presente invención se refiere a un proceso para hidrorrefinación un destilado de hidrocarburo que contiene azufre, en el que se pone en contacto una corriente de carga de este destilado en presencia de hidrógeno añadido a la presión superatmosférica y a una temperatura elevada con un catalizador de hidrorrefinación en una primera zona de reacción, se calienta el efluente de esta primera zona de reacción hasta una temperatura más elevada y se pone en contacto a la presión superatmosférica, con un catalizador de hidrorrefinación en una segunda zona de reacción, se separa el efluente de la segunda zona de reacción en una corriente gaseosa que contiene hidrógeno y en una corriente líquida, se recicla por lo menos una parte de la corriente gaseosa hasta la primera zona de reacción y por lo menos una parte de la corriente líquida se recupera como producto del proceso, y de acuerdo con la presente invención se somete la corriente gaseosa que contiene hidrógeno antes de su devolución a la primera zona de reacción, a un

282237



tratamiento de purificación para la eliminación del sulfuro de hidrógeno, introduciéndose la corriente gaseosa resultante sustancialmente exenta de sulfuro de hidrógeno en la primera zona de reacción simultáneamente con la corriente de carga de destilado de hidrocarburo.

5           La primera zona de reacción que puede contener un compuesto catalítico de hidrorrefinación de por lo menos un componente metálico del grupo de metales de los grupos VI-A y VIII de la Tabla Periódica sobre un soporte adecuado, es mantenida preferiblemente a una temperatura dentro del margen de desde aproximadamente 150 a aproximadamente 260°  
10 C. La segunda zona de reacción que puede contener un catalizador similar, es mantenida preferiblemente a una temperatura de 260°C a 427°C. La parte de la corriente de fase líquida separada del efluente de la segunda zona de reacción que es reciclada a la primera zona de reacción ascenderá preferiblemente a más del 20% en volumen del destilado  
15 de hidrocarburo nuevo que está siendo alimentado a la primera zona de reacción. En otras palabras, la relación del volumen de líquido total alimentado a la primera zona con respecto al volumen de la alimentación nueva, que se denomina "relación de alimentación combinada", estará en exceso de aproximadamente 1,2:1. Esta relación no excede preferiblemente de un valor de 6.  
20

El proceso de la presente invención y el método para efectuarlo pueden entenderse más claramente haciendo referencia al dibujo esquemático que se acompaña, del cual se han eliminado, para una mayor sencillez, diversos calentadores, condensadores, válvulas, controles, instrumentos y otros dispositivos auxiliares de funcionamiento. En la  
25 descripción del dibujo, el material de carga de destilado de hidrocarburo será considerado con idéntico al empleado en los ejemplos específicos expuestos en lo que sigue. Este material de carga de destilado de hidrocarburo obtenido como producto secundario de una unidad de -  
30 cracking comercial que funciona produciendo etileno, es sustancialmen



282237

te insaturado y tiene un índice de bromo en exceso de 70,0 aproximadamente, y un índice de dieno que abarca desde aproximadamente 9,0 hasta aproximadamente 30,0. Además, el material de carga está contaminado con unas 17 p.p.m. de nitrógeno y de 500 a 600 p.p.m. aproximadamente de azufre, ("p.p.m." significa parte en peso por millón de partes). El material de carga de hidrocarburo entra en el proceso a través de la conducción 1, mezclándose en ella con un producto previamente hidrorrefinado y en la conducción 2 con una corriente de gas de reciclo rico en hidrógeno, La relación de alimentación combinada depende, por lo menos parcialmente, del grado de insaturación del material de carga. Cuando más baja es la concentración de hidrocarburos olefínicos, más baja es la relación de alimentación combinada, permisible. La temperatura del material que entra en la zona de reacción 3 está preferiblemente una temperatura inferior a 260°C aproximadamente, pero no inferior a unos 150°C. Este material está sustancialmente exento de sulfuro de hidrógeno. Dentro de este margen de temperatura, se efectua por lo menos una hidrogenación parcial de los hidrocarburos diolefínicos y de los hidrocarburos monoolefínicos y, en ausencia de cantidades sustanciales de sulfuro de hidrogeno, sin polimerización y/o copolimerización de los mismos. La zona de reacción 3 es mantenida a una presión superatmosférica dentro del margen de aproximadamente 34 hasta aproximadamente 61 atmósferas. El efluente procedente de la zona de reacción 3 se hace pasar a través de la conducción 4 al interior del calentador 5, donde se eleva la temperatura del mismo hasta un nivel en exceso de 260°C aproximadamente, teniendo un límite superior de unos 427°C. El efluente así calentado se mezcla con hidrógeno nuevo que entra en el proceso a través de la conducción 30 y, si se desea, este hidrógeno nuevo que entra en el proceso a través de la conducción 32, puede ser mezclado con la corriente de efluente en la conducción 4, elevándose la mezcla total hasta la temperatura deseada

282237



en el calentador 5. La mezcla calentada de efluente producido y de hidrógeno añadido pasa a través de la conducción 6 al interior de la zona de reacción 7, segunda etapa del proceso.

5 La zona de reacción 7 es mantenida también bajo una presión superatmosférica de unas 34 hasta unas 61 atmósferas. En el reactor 7 se completa la saturación de los hidrocarburos diolefinicos y monoolefinicos y se convierte la mayor parte de los compuestos nitrogenados y sulfurados en amoníaco, en sulfuro de hidrógeno y en el hidrocarburo correspondiente de los mismos. El índice de dieno de los hidrocarburos líquidos que entran en la zona de reacción 7, será inferior a 2,0 aproximadamente y, preferiblemente, inferior a 1,5 aproximadamente. En las condiciones de operación precedentes, permanecen sustancialmente inalterados los hidrocarburos aromáticos contenidos dentro de la carga de hidrocarburo original.

15 El efluente procedente de la zona de reacción 7 pasa a través de la conducción 8 al interior del intercambiador de calor 9 y a través de la conducción 10 al interior del refrigerador 11. El intercambiador de calor 9 eleva la temperatura del efluente producido hidrorrefinado, que es reciclado a través de las conducciones 16 y 2. La corriente de gas rico en hidrógeno reciclada en la conducción 28 puede ser mezclada con el efluente hidrorrefinado reciclado en la conducción 16, aguas arriba del intercambiador de calor 9. La mezcla calentada pasa a través de la conducción 2 para ser mezclada con la carga de destilado de hidrocarburo nuevo en la conducción 1. La temperatura de la corriente de reciclo calentada es tal que la mezcla que entra en la zona de reacción 3 está a la temperatura de operación deseada. El refrigerante 11 disminuye más la temperatura del efluente de la zona de reacción 7, pasando el efluente refrigerado a través de la conducción 12 al interior de la zona de separación

20

25

30

282237

6 FEB



13. El separador 13 se mantiene a una temperatura del orden de aproximadamente 38°C o menos y sirve para la finalidad de separar el efluente total de la zona de reacción 7 en una fase gaseosa que contiene hidrógeno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y cantidades menores de hidrocarburos parafínicos ligeros incluyendo metano, etano y propano, y una fase de hidrocarburo normalmente líquido, La fase gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno es retirada del separador 13 a través de la conducción 22 hasta el interior del compresor 23. Una parte de la fase gaseosa es evacuada del proceso a través de la conducción 25 y de la válvula de control de presión 26, manteniéndose así la presión de operación dentro del proceso. El compresor 23 eleva la fase gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno hasta la presión de operación impuesta sobre la zona de reacción, 3. La fase gaseosa pasa a través de la conducción 24 al interior de un sistema adecuado de eliminación de sulfuro de hidrógeno, indicado esquemáticamente con la referencia numérica 27. El sulfuro de hidrógeno es eliminado a través de la conducción 29, y la corriente de gas rico en hidrógeno, - sustancialmente exento de sulfuro de hidrógeno, vuelve al proceso a través de la conducción 28. Se entiende que la presente invención abarca cualesquiera medios adecuados para efectuar la eliminación - sustancialmente completa de sulfuro de hidrógeno desde la corriente de gas reciclado. Así, la concentración de sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas rico en hidrógeno reciclada puede ser disminuida hasta un nivel inferior a unos 0'027 grados por m<sup>3</sup> en condiciones normales, mediante la utilización de medios separadores, absorbentes líquidos y/o sólidos, o un sistema de lavado con álcali que comprende una solución alcalina de lavado, para eliminar el sulfuro de hidrógeno, y un agua de lavado para eliminar del gas reciclado las trazas - de álcali. Independientemente del sistema particular empleado para la eliminación de sulfuro de hidrógeno, es necesario que esta elimi-

282237

6 FEB 1951



nación sea efectuada antes de pasar la corriente gaseosa a la zona de reacción 3 para ponerla en contacto con la carga de hidrocarburo nuevo. En una operación conducida en ausencia de facilidades para la eliminación de sulfuro de hidrógeno, un análisis del producto de polimerización depositado en el sistema indicó la presencia de aproximadamente 3,0% en peso de azufre. Este resultado fué totalmente inesperado en vista del hecho de que el producto de polimerización apareció en partes del sistema a través de las cuales se había hecho pasar la carga de hidrocarburo sin haber sido puesta en contacto con el catalizador dispuesto en las zonas de reacción.

El efluente normalmente líquido procedente de la zona de separación 13 pasa a través de las conducciones 14 y 18 al interior del separador 19. Por lo menos una parte del producto de salida hidrorrefinado normalmente líquido, continua a través de la conducción 14 que contiene la válvula 15 y, seguidamente, a través de la conducción 16, del intercambiador de calor 9 y de la conducción 2, como material de reciclo para ser combinado con la carga de hidrocarburo nuevo en la conducción 1. En aquellos casos en los que el producto de salida normalmente líquido procedente de la zona de separación 13 contiene cantidades perjudiciales de sulfuro de hidrógeno absorbido, la parte reciclada del mismo (en la conducción 16) es sometido a tratamiento adecuadamente eficaz para eliminar el sulfuro de hidrógeno.

El separador 19, al interior del cual se hace pasar el exceso de hidrocarburo líquido procedente del separador 13, sirve para eliminar del sistema a través de la conducción 20 el amoníaco, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos parafínicos ligeros adicionales. A través de la conducción 21 se retiran del proceso productos hidrocarbonados saturados sustancialmente por completo. Con referencia al dibujo, se advertirá que la fuente de producto de salida hidrorrefinado que está siendo reciclado para combinarlo con la carga de hidrocarburo



282237

ro nuevo, puede ser el producto de colas del separador de la conducción 21, que está siendo retirado a través de la parte de conducción 16 que contiene la válvula 17. Aunque este medio particular tiene la ventaja de reciclar solamente la parte líquida del productos hidro--

5 rrefinado, el método particularmente preferido comprende la retirada de este producto hidrorrefinado del separador 13 a través de la conducción 14 que contiene la válvula 15. Este último esquema tiene varias ventajas sobre el primero; la corriente de líquido del separador 13 está esencialmente a la presión de operación de la zona de re

10 acción 3 y, por lo tanto, no necesita ser puesta de nuevo a presión con gran extensión. Además, el tamaño del recipiente necesario para servir como separador 19 es disminuido significativamente cuando el producto de salida hidrorrefinado reciclado es retirado del separador 13. En algunos casos, la corriente de reciclo de producto hidro-

15 rrefinado puede ser obtenida a partir de ambas fuentes, con el fin de facilitar el control de las diversas temperaturas y caudales dentro del proceso.

El destilado de hidrocarburo nuevo es cargado a la primera zona de reacción a una velocidad que corresponde a una velocidad espacial

20 horaria de líquido (definido como volúmenes de carga de hidrocarburo por volumen de catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción) dentro del margen de 0,5 aproximadamente a 10,0 aproximadamente. La corriente de gas rico en hidrógeno es mezclada con el producto de salida hidrorrefinado en la conducción 16, en una cantidad dentro del

25 margen de aproximadamente 8,9 hasta aproximadamente 44,5 metros cúbicos en condiciones normales por hectólitro de carga de hidrocarburo total a la zona de reacción. El hidrógeno de compensación será suministrado a través de la conducción 30 en cantidad que compense por lo menos la cantidad de hidrógeno que está siendo consumido dentro de

30 ambas etapas del proceso para la saturación de los hidrocarburos di-

282237 - 6



olefinicos y monocolefinicos y para la eliminación destructiva de compuestos sulfurados y nitrogenados.

5 El catalizador empleada en el presente proceso comprenderá por lo menos un componente metálico seleccionado del grupo de cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, pudiendo comprender dos o más de estos componentes metálicos. Un compuesto catalítico particularmente preferido para su utilización en ambas etapas del proceso de la presente invención, comprende molibdeno y por lo menos un componente metálico seleccionado del grupo del hierro de la Tabla periódica. El componente de molibdeno estará por lo general en la concentración mayor de desde aproximadamente 4,0% hasta aproximadamente 30,0% en peso, mientras que el componente metálico del grupo del hierro estará presente en una cantidad dentro del margen de desde aproximadamente 1,0% hasta aproximadamente 6,0% en peso, En los ejemplos siguientes se utilizó un catalizador como éste, que contenía aproximadamente 12,0% en peso de molibdeno, aproximadamente 4,0% en peso de níquel y aproximadamente 0,05% en peso de cobalto. En general, se pueden componer los componentes metálicos catalíticamente activos con cualquier soporte de óxido inorgánico refractario adecuado, tal como alúmina, sílice, óxido de circonio, óxido de torio, óxido de boro, óxido de titanio, óxido de estroncio, óxido de hafnio, y mezclas de dos o más de estos óxidos.

20 Si se siguen las condiciones precedentes de operación y técnicas de tratamiento, el proceso de la presente invención es capaz de funcionar eficazmente y con éxito durante un prolongado período de tiempo. Sin embargo, existe inherentemente un grado de desactivación del compuesto catalítico que tiene lugar de una manera natural, como ocurre con virtualmente todos los procesos conducidos catalíticamente. Cuando el catalizador resulta desactivado por una acumulación gradual de polímeros en el curso de un prolongado período de operación, puede ser fá-

282237



5 cilmente reactivado mediante un procedimiento muy simple que no necesita un período de parada prolongado; se interrumpe la introducción - de carga de destilado de hidrocarburo, pero se mantiene la presión de la instalación continuando la circulación de la corriente de gas rico en hidrógeno. La temperatura del catalizador de la primera etapa se aumenta hasta un nivel dentro del margen mantenido normalmente dentro de la segunda etapa del presente proceso, esto es, dentro del margen de desde aproximadamente 260°C hasta unos 427°C. Seguidamente, la corriente que circula de gas rico en hidrógeno sirva para separar el cataliza  
10 dor de los productos de polimerización formados durante el periodo de operación, y esta separación es efectuada en el periodo relativamente corto de unas 8 hasta unas 12 horas. En aquellos casos en los que la desactivación parece ser el resultado de la formación de depósitos de coque, este material puede ser eficazmente eliminado por combustión en  
15 una atmósfera de aire. La temperatura del catalizador de la primera - zona de reacción se disminuye, seguidamente, hasta un nivel inferior a unos 260°C, y se reanuda la operación normal.

Los siguiente ejemplos se dan para ilustrar más el proceso de la presente invención.

20 El destilado de hidrocarburo empleado en estos ejemplos fue un producto secundario de nafta ligera obtenido a partir de una unidad de cracking comercial que funcionaba para producir etileno. Este destilado de hidrocarburo había de ser hidrorrefinado para hacerlo adecuado para el tratamiento en una unidad diseñada para recuperar hidrocarburos  
25 aromáticos tales como benceno, tolueno, y xileno, Si no se hidrorrefina primero, pueden aparecer en la fracción de concentrado de benceno los contaminantes sulfurados y nitrogenados, así como las monoolefinas y diolefinas presentes en el destilado.

30



6 FE

TABLA I

282237

Análisis del material de carga

5	Peso específico a 15,6°C	0,7835
	Destilación ASTM de 100 ml, °C.	
	Punto inicial de ebullición	42
	5%	52
	10%	55
	30%	66
10	<u>50%</u>	<u>81</u>
	<u>70%</u>	107
	90%	127
	95%	147
	Punto final de ebullición	156
15	Concentración de azufre, ppm	650
	Nitrógeno total, ppm	19,1
	Índice de bromo	67,9
	Índice de dieno	22,8
	Contenido en aromático, % en volumen	73,6

20

El compuesto catalítico consistía en alúmina, 9,0% en peso de sílice, 0,05% en peso de cobalto, 11,3% en peso de molibdeno y 4,2% en peso de níquel, calculados sobre la base del peso total del catalizador acabado. En la preparación de este catalizador, se produjo primero sintéticamente el componente alúmina-sílice en forma de partículas esféricas calcinadas con un diámetro de aproximadamente 1,6 mm y una densidad aparente de 0,44 gramos por cm<sup>3</sup>; el catalizador final se obtuvo mediante impregnación, secado y calcinación de las partículas esféricas de soporte, y tenía una densidad aparente de 0,60 gramos por cm<sup>3</sup>.

30



EJEMPLO I

282237

Este ejemplo se da para ilustrar la operación de un proceso de hidrorrefinación en dos etapas que no se conduce de acuerdo con la presente invención. El catalizador que se acaba de describir, se dispuso en cada una de las dos zonas de reacción. La primera zona se mantuvo bajo una presión de 54,5 atmósferas, y a una temperatura de entrada al lecho de catalizador de 246°C. El material de carga se hizo pasar al interior de esta primera zona de reacción a una velocidad espacial horaria de líquido de 3,0 y en combinación con un producto previamente hidrorrefinado obtenido del separador a presión elevada de la conducción de salida procedente de la segunda zona de reacción en cantidad para dar como resultado una relación de alimentación combinada de 3,0. La carga de hidrocarburo líquido total se mezcló después con un gas de reciclo rico en hidrógeno en cantidad de 320 litros en condiciones normales por litro de carga líquida combinada. El efluente procedente de la primera zona de reacción se hizo pasar al interior de la segunda zona de reacción a una presión ligeramente inferior a unas 54,4 atmósferas, y con una temperatura de calentador de bloque de lecho de catalizador de aproximadamente 343°C, lo que dió como resultado una temperatura "máxima" de catalizador de unos 371°C. El producto total de salida procedente de la segunda zona de reacción se hizo pasar al interior de un separador a presión elevada funcionando a 38°C esencialmente. La corriente de gas de reciclo rico en hidrógeno obtenida a partir del separador a presión elevada, se recicló sin tratamiento adicional para combinarla con el hidrógeno de compensación y la carga de hidrocarburo líquido nuevo.

Para indicar la eficacia del tratamiento en dos etapas se pueden utilizar varias medidas: La diferencia de presión medida entre la descarga del compresor del gas de reciclo y la presión regulada del separador a presión elevada de la conducción de salida procedente de la



282237

segunda zona de reacción, es indicativa de la cantidad de productos de polimerización que han sido depositados dentro de las zonas de reacción y de las conducciones consiguientes. La diferencia de temperatura a través de cada uno de los dos lechos de catalizador, es una indicación del grado de saturación que está efectuándose dentro de la zona de reacción particular. Además, la cantidad de hidrocarburos no saturados contenida dentro de la fracción de colas del separador, medida mediante el índice de bromo y el índice de dieno de la misma, indica la eficacia total del proceso. La duración de esta operación fué de 6 días, durante cuyo tiempo se trataron aproximadamente 0,47 metros cúbicos de material de carga por kilo de catalizador. En este momento, las condiciones del proceso que conducían hasta la primera zona de reacción y el calentador interno utilizado en ellas, estaban sólidamente obstruidas con el producto polímero. Durante este periodo, la caída de presión a través de la primera zona de reacción ascendió desde aproximadamente 1,2 atmósferas hasta aproximadamente 3,1 atmósferas. Expresado de otra manera, durante los dos últimos días de la operación, la caída de presión aumentó en 0,85 atmósferas por cada metro cúbico de material de carga tratado por kilo de catalizador. También durante la operación de seis días disminuyó el consumo de hidrógeno desde aproximadamente 246 litros en condiciones normales por litro de material de carga hasta aproximadamente 221 litros por litro.

#### EJEMPLO II

Esta operación se efectuó en las mismas condiciones esencialmente que las indicadas en el Ejemplo I, con la excepción de que se empleó una columna de lavado con álcali seguida por una columna de lavado con agua, para eliminar el sulfuro de hidrógeno de la corriente de gas rico en hidrógeno que estaba siendo reciclado del separador a



F 6 FF

282237

presión elevada hasta la primera zona de reacción. Esta operación progresó hasta una vida del catalizador de aproximadamente 1,47 metros cúbicos por kilo de catalizador, que representa 17 días de operación continua, antes de que el calentador interno de la primera etapa resultase obstruido hasta el grado de que la caída de presión a través de la primera zona de reacción hubo alcanzado las 3,4 atmósferas. El grado de formación de polímero se atribuyó a dos desviaciones accidentales en las condiciones de operación de la unidad. Desde la puesta en marcha hasta que se hubieron tratado 0,83 metro cúbicos de carga por kilo de catalizador, la caída de presión a través de la primera zona de reacción aumentó virtualmente de manera lineal en solamente 0,014 atmósferas por días. Había ocurrido un fallo en el sistema de reciclo de producto y de refinado líquido que aumentó necesariamente la concentración de hidrocarburos diolefinicos en la carga a la primera zona de reacción. Esto, a su vez, disminuyó la circulación total de líquido a través de ambas zonas de reacción. En estas condiciones, los resultados fueron un aumento temporal de las temperaturas máximas del lecho de catalizador y un aumento de 0,34 atmosferas en la caída de presión a través de la primera zona de reacción. Cuando el regulador automático de temperatura del calentador de bloque de la primera etapa se detuvo en una posición abierta, tuvo lugar una segunda operación falsa accidental, que permitió que la temperatura del bloque ascendiera hasta 301°C, o sea 56° más elevada que la máxima temperatura del catalizador deseada. Este aumento de temperatura es suficiente para aumentar el grado de las reacciones de polimerización y copolimerización.

Durante esta operación, la caída de presión a través de la primera zona de reacción aumentó desde aproximadamente 1,26 atmósferas hasta aproximadamente 1,57 atmósferas durante el tratamiento de los primeros 1,03 metros cúbicos por kilo de catalizador, o sea virtual-

282237



mente dos veces la vida total del catalizador indica durante la  
operación en la que no se había eliminado el sulfuro de hidrógeno  
de la corriente de gas rico en hidrógeno reciclada. Así, hasta el  
punto en que tuvo lugar una operación mecánica falsa, el aumento  
5 de la caída de presión fué de solamente 0,36 atmósferas por unidad  
de vida de catalizador. Además, el índice de dieno exhibido por el  
producto líquido procedente de la separación, fué constantemente 0,  
mientras que el índice de bromo fue consistentemente inferior a 0,3  
aproximadamente.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los  
Estados Unidos de América, con fecha 8 de Noviembre de 1.961, ba-  
jo el Número 151.071, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan pa-  
ra que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Inven-  
20 ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la hidro-refinación de un desti-  
lado de hidrocarburo que contiene azufre, en el cual una corriente  
de carga de dicho destilado es puesta en contacto, en presencia de  
hidrógeno añadido a presión superatmosférica y a temperatura elevada  
25 con un catalizador de hidrorefinación 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 con un caralizador  
de hidro-refinación en una segunda zona de reacción, el efluente de  
dicha segunda zona es separado en una corriente gaseosa que contiene  
30 hidrógeno de una corriente líquida, por lo menos una parte de dicha

282237



corriente gaseosa es devuelta a la primera zona de reacción y por lo me  
nos una parte de la corriente líquida es separada como producto del -  
procedimiento, caracterizado porque dicha corriente gaseosa que con-  
tiene hidrógeno, antes de su retorno a dicha primera zona, es sometida  
5 da a un tratamiento de purificación para la eliminación de sulfuro de  
hidrógeno, y la corriente gaseosa resultante, sustancialmente exenta  
de sulfuro de hidrógeno, es introducida en la primera zona de reac-  
ción simultáneamente con la corriente de carga de destilado de hidro-  
carburo.

10 2º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se  
hace recircular a la primera zona de reacción una cantidad tal de la  
corriente de líquido separada del efluente de la segunda zona de reac-  
ción que la relación de alimentación combinada se mantenga dentro de  
la gama de aproximadamente 1,2 : 1 a aproximadamente 6:1.

15 3º.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado  
porque la corriente gaseosa purificada que contiene hidrógeno devuel-  
ta a la primera zona de reacción contiene menos de 0,02268 grs. de sul-  
furo de hidrógeno por m<sup>3</sup>. normal.

20 4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, ca-  
racterizado porque la mezcla de carga nueva de destilado de hidrocar-  
buro, producto líquido recirculado e hidrógeno gaseoso purificado y  
recirculado es puesta en contacto en la primera zona de reacción con  
el catalizador de hidro-refinación a una temperatura de menos de 260°  
C, y el efluente de la primera zona de reacción es mezclado con hidró-  
25 geno nuevo y luego puesto en contacto con el catalizador de hidro-refi-  
nación en la segunda zona de reacción a una temperatura entre 260°C y  
427°C.

5º.- Un procedimiento para la hidro-refinación de un destilado  
de hidrocarburo que contiene azufre.

282237



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

5 La presente Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

18 FEB 1953

P. A.

Alberto de Elzabate  
Por Poder



282237



