

284022



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 21 651

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la elaboración de aceites de esquistos, alquitranes y aceites minerales mediante hidrogenación refinante a presión".

Solicitante:

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT ,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
Alemania.

En la elaboración de aceites de esquistos, alquitranes y aceites minerales mediante hidrogenación a presión para obtener aceites lubricantes se ha demostrado en muchos casos ser conveniente la refinación ulterior de los aceites lubricantes con ayuda

5.

284022



-2-

de aceites minerales. La brea ácida que resulta en este caso constituye, sin embargo, un residuo engorroso que únicamente puede eliminarse con medidas costosas.

- Se ha encontrado ahora que se puede suprimir la brea ácida engorrosa y que resultan ventajas adicionales para la utilización de los gases de escape de la hidrogenación, cuando los aceites de esquistos, alquitranes, aceites minerales o las fracciones con elevado punto de ebullición de los mismos se elaboran en un procedimiento de combinación para obtener aceites lubricantes mediante hidrogenación refinante a presión en manera tal que se someten las materias primas mencionadas a una hidrogenación refinante a presión, se enfría el producto de reacción así obtenido sin descender esencialmente la presión, se separan las partes gaseosas de las partes líquidas en un recipiente separador, se devuelven los gases a la hidrogenación, se expansionan fraccionadamente las partes líquidas, se separan las partes gaseosas, que en este caso se ponen en libertad, de las partes líquidas, se descomponen estas últimas mediante destilación en aceite lubricante y fracciones más ligeras, se refina el aceite lubricante, así como, eventualmente las parafinas obtenidas en la desparafinación del aceite lubricante, con ácido mineral, se separa de la brea ácida que se ha formado, se trata la brea ácida con agua a 50 hasta 100° C, con lo cual resulta un ácido acuoso diluido, se emplea este ácido para lavar las partes gaseosas a fin de eliminar amoníaco y eventualmente a fin de obtener sulfato amónico, y después se separa de una manera
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

284022



-3-

de por sí conocida el ácido sulfhídrico de las partes gaseosas.

- En la citada descomposición de la brea ácida con agua resulta, además del ácido acuoso, un residuo
5. de consistencia viscosa o, en la mayoría de los casos, hasta sólida, que presenta un contenido muy reducido en ácido, de manera que su eliminación mediante combustión utilizando su valor calorífico o de otra manera, por ejemplo juntamente con los residuos de una
 10. destilación a baja temperatura de esquistes o con cenizas de la casa de calderas, no presenta dificultades y es posible sin molestias y acciones secundarias perjudiciales, especialmente sin el peligro de una impurificación del agua subterránea.
 15. El procedimiento combinado según la invención presenta la ventaja de que la eliminación y la obtención de ácido sulfhídrico de los gases de escape de la hidrogenación y la elaboración subsiguiente
 20. del ácido sulfhídrico al azufre elemental puro quedan facilitadas esencialmente por la eliminación del amoníaco por el lavado con el ácido diluido o cuando no llega a ser posible sólo ahora. Los gases de hidrogenación purificados ricos en hidrocarburos pueden utilizarse con ventaja.
 25. Otra ventaja del procedimiento combinado según la invención consiste en la obtención de sulfato amónico sin dispendio adicional de ácido sulfúrico.
 30. El procedimiento combinado se lleva a cabo en manera tal que el aceite de esquistos, el alqui-

284022



-4-

- tran o el aceite mineral o las fracciones de elevado punto de ebullición de los mismos se someten primera- mente, en forma de por sí conocida, a una hidrogena- ción refinante a presión, por ejemplo en las condicio- nes del modo de operar TTH (hidrogenación a baja tem- peratura), con lo cual las materias asfálticas y los hidrocarburos aromáticos se hidrogenan ampliamente, así como se disminuye el contenido en azufre y en ni- trógeno de los aceites. Por este tratamiento se me- joran esencialmente las partes del aceite lubrican- te en cuanto a su resistencia a las temperaturas ele- vadas y a la oxidación, así como en cuanto a su com- portamiento respecto a la relación entre temperatura y viscosidad. La hidrogenación refinante se lleva a cabo por ejemplo a temperaturas de unos 350 hasta 460°C y a una presión de 20 hasta 500 atms. o más, especialmente a 150 hasta 350 atms., en presencia de masas catalíticas con una cantidad de hidrógeno de 20 hasta 2.000 m³ o más, especialmente de 100 hasta 1.000 m³, por tonelada de substancia de partida.
- 5,
- 10.
- 15.
- 20.

- Como catalizadores son de considerar por ejemplo un compuesto o varios compuestos de los meta- les del 5º hasta 8º Grupo del Sistema Periódico tales como vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, cobalto, níquel, hierro o mezclas de éstos, particu- larmente de compuestos de los metales del 6º con los del 8º Grupo que se aplican oportunamente sobre por- tadores tales como arcilla, tierra decolorante, car- bón menudo u otros. El catalizador puede estar dis- puesto en forma fija en el reactor o puede llevarse en
- 25.
- 30.



suspensión con el aceite a refinar a través del recipiente de reacción.

5. En la hidrogenación refinante, el producto de reacción que deja la cámara de reacción llega prácticamente a la presión de reacción o a una presión poco diferente de ésta, después de pasar por un refrigerante, en un recipiente separador. En éste se separan las partes líquidas del gas que prevalentemente consta de hidrógeno que, después de suplir el hidrógeno consumido en la hidrogenación y después de calentado, se devuelve de nuevo a la hidrogenación.

10. El líquido se expansiona luego a una presión considerablemente más baja. Cuando la hidrogenación a presión se lleva a cabo por ejemplo a presiones superiores a 100 atms., conviene expansionar el líquido en dos o más etapas, y eso primeramente a por ejemplo 50 o 30 atms., y sólo entonces a la presión atmosférica. Cuando la presión de reacción es menor de 100 atms., se expansionará en general directamente a la presión atmosférica o a una presión poco elevada. En la expansión de los productos líquidos de la reacción, los componentes de gas previamente disueltos en ellos a presión tales como metano, etano e hidrocarburos superiores gaseosos, nitrógeno, hidrógeno, hidrógeno sulfurado, amoníaco, a excepción de muy pequeñas partes que, de acuerdo con las condiciones de solubilidad en la presión final de la expansión, quedan aún diluidas, se ponen en libertad como gas llamado de expansión.

15. El líquido expansionado hasta la presión atmosférica se descompone mediante destilación en ben-

20.
25.
30.

284092-9E



-6-

- oína, aceite para motores Diesel y aceite lubricante. En este caso, también los restos de agua que, a la presión atmosférica fueron aún disueltos, se ponen en libertad como gas de escape de la destilación, que puede unirse con el gas de expansión. El aceite lubricante se refina a continuación, eventualmente después de desparafinar los disolventes y después de separar en fracciones de aceite lubricante mediante destilación a vacío, con ácido sulfúrico al 94 - 98%, y la brea ácida que se forma, se separa por ejemplo mediante una centrífuga. También las parafinas eventualmente resultantes pueden de la misma manera tratarse ulteriormente con ácido.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La brea ácida se trata entonces con agua caliente y vapor de agua a temperaturas de 50 hasta 100°C, obteniendo un ácido diluido. Este ácido diluido se vende, sin embargo, sólo difícilmente, pero puede emplearse con ventaja para lavar el gas de expansión rico en hidrocarburos arriba mencionado, para eliminar el amoníaco, con lo cual conviene emplear una torre de lavar a contra-corriente con platillos y caperuzas para burbujas o llena de cuerpos de relleno. También otras corrientes de gas que contienen amoníaco pueden lavarse con dicho ácido.
- Los hidrocarburos gaseosos lavados se liberan a continuación, en forma de por sí conocida, de hidrógeno sulfurado empleando disolventes líquidos. El hidrógeno sulfurado puede entonces transformarse en azufre elemental, igualmente en forma conocida. Los gases de escape de la hidrogenación pueden



comprimirse por ejemplo para obtener gases líquidos o emplearse de otra manera provechosa.

Cuando la expansión mencionada del producto de la hidrogenación a presión se lleva a cabo en va-

5. rias etapas de expansión, puede ser suficiente lavar solamente el gas de expansión de la última o de las últimas etapas de expansión de la manera descrita con ácido sulfúrico diluído, ya que el gas de expansión de la primera etapa de expansión es pobre en hidrocarburos superiores y presenta sólo un escaso contenido en amoníaco e hidrógeno sulfurado, y por eso puede añadirse sin purificación especial por ejemplo a un gas para fuerza motriz o de combustión.
- 10.

EJEMPLO

15. (véase el dibujo)

En una cámara de hidrogenación 1 que consta de tres reactores consecutivos de alta presión I, II y III 2 llenos de catalizador de arcilla/sulfuro

20. de tungsteno/sulfuro de níquel de una capacidad para el catalizador de 8 m³ cada uno, se hidrogena de una manera refinante un aceite de esquistos que se ha obtenido por destilación a baja temperatura en retortas

25. del tipo Pumpherstone 3, que resulta detrás de los refrigerantes 4 y que se separa en 500 metros de gas, juntamente con la bencina cruda que resulta en los

30. lavadores de gas 6 de la instalación de destilación a baja temperatura. La mezcla de aceite obtenida; por destilación a baja temperatura y de bencina obtenida por destilación a baja temperatura está caracterizada por una

284022



-8-

- densidad de 0,890 a 30°C, por un contenido de unos 50% en peso de partes de aceite pesado con un punto de ebullición por encima de 350°C., por 1% en peso de asfalto, por 10% en peso de parafina (determinado según Holde), así como por 0,6% en peso de azufre, por 0,75% en peso de nitrógeno y por 1,7% en peso de oxígeno combinado orgánicamente. La hidrogenación refinante se lleva a cabo de acuerdo con el modo de operar TTH (hidrogenación a baja temperatura) a una presión total de 325 atms. y a la salida del precalentador 7, respectivamente a la entrada del reactor I hasta la salida del reactor III a una temperatura creciente de 350 hasta 410°C. El aceite hidrogenado, después de pasar por un cambiador de calor 8 y por un refrigerante 9 se separa primeramente en un separador 10 a la presión de servicio de la instalación, del gas de hidrogenación que, en una cantidad de 2400 m³ normales por tonelada de aceite de esquistos, se lleva en círculo, con lo cual, para suplir el hidrógeno consumido, se introduce tanto hidrógeno fresco de alto porcentaje en este ciclo que dicha presión de servicio quede mantenida. El producto refinado líquido se retira expansionando del separador en dos grados de presión, y eso primeramente a 50 atms. (expansión intermedia) 11 y a continuación a unas 0,2 atms. relativas (expansión hasta cero) 12. Después se fracciona el producto refinado mediante destilación atmosférica 13 en bencina 14, combustible para motores Diesel 15 y residuo. El residuo de la destilación atmosférica, cuya cantidad es de 420 kgs. por tonelada de aceite de esquistos elaborada, se
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

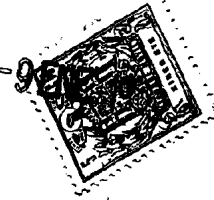
284622



-9-

- descompone en una instalación de desparafinación 16 con dicloroetano como disolvente en parafina blanda 17 y en parafina dura 18 y en aceite desparafinado 19 con un punto de solidificación por debajo de -15°C .
5. Este aceite desparafinado se separa en una columna a vacío 20 en aceite para husos 21 y aceite para máquinas 22. Ambos aceites, así como las dos clases de parafina, se someten aún a una refinación ulterior con ácido sulfúrico y tierra decolorante 23 a una temperatura ligeramente aumentada o, en caso de las parafinas, a una temperatura que se halla por encima de su punto de solidificación. Adaptándose al grado deseado de la refinación, se emplea para las diversas fracciones un ácido sulfúrico al 94 hasta 98% en una cantidad de 2 hasta 6% en peso del aceite a tratar o de la parafina a tratar. El mezclar con el ácido se efectúa en agitadores 24, y la separación subsiguiente de la brea ácida en centrífugas colocadas a continuación 25. En total se necesitan por tonelada elaborada de aceite de esquistos, correspondiendo a 420 kgs. de fracciones, que se someten al tratamiento ulterior con ácido sulfúrico/tierra decolorante, 20 kg. de ácido sulfúrico, que conducen a la formación de 50 kg. de brea ácida. La brea ácida se trata durante unos 20 minutos con
10. agua introduciendo vapor de agua 26 a una temperatura de 80°C en un recipiente de cocción 27, donde resultan 105 kg. de un ácido sulfúrico acuoso al 15% y 36 kg. de residuo de brea ácida. Este residuo se quema en la central de vapor y de energía debajo de las calderas.
15. La mitad del ácido sulfúrico diluido recuperado se em-
- 20.
- 25.
- 30.

284022



-10-

- plea para eliminar por el lavado el amoníaco en una torre lavadora a contra-corriente 28 de los gases que se ponen en libertad en la expansión a cero 12 arriba mencionada del producto refinado en una cantidad de
5. 22 m³ normales por tonelada de aceite de esquistos elaborado. Los gases citados contienen unos 13% en volumen de amoníaco = 2,2 kg. de amoníaco por tonelada de aceite de esquistos. En la eliminación del amoníaco se aprovecha al 90% del ácido sulfúrico empleado que suministra por tonelada de aceite de esquistos 8,5 kg de sulfato amónico en forma de una solución acuosa al 16% aprox. 29. El resto del ácido sulfúrico, que no se ha necesitado para la eliminación del amoníaco por el lavado, puede igualmente emplearse para obtener sulfato amónico, por ejemplo eliminando el amoníaco por el lavado de gases de coquería o convenientemente en una
10. instalación para la síntesis del amoníaco combinada con la producción de fertilizantes. En estos casos, la elaboración de las soluciones acuosas de sulfato amónico a sal seca puede efectuarse juntamente con la solución que resulta en el lavaje del gas expansionado a cero. El gas expansionado a cero y lavado hasta conseguir la ausencia de amoníaco se lleva a una instalación de Alkazid 30, donde se obtiene el hidrógeno sulfurado contenido en el gas en una cantidad de 3,5 kg
15. por tonelada de aceite de esquistos, y se elabora a continuación en una instalación Claus para obtener azufre elemental. Los gases, que se ponen en libertad en la expansión intermedia arriba mencionada del producto refinado a 50 atms, contienen sólo cantidades
- 20.
- 25.
- 30.

2840229



-11-

relativamente pequeñas de amoníaco y de hidrógeno sulfurado, y se añaden sin tratamiento al gas de combustión necesitado para el precalentador de la cámara de hidrogenación.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

10.

de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 12 de enero de 1.962, nº B 65497 TVc/23b

15.

acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE ACEITES DE ESQUISTOS, ALQUITRANES Y ACEITES MINERALES

20.

MEDIANTE HIDROGENACION REFINANTE A PRESION", caracterizándose por lo siguiente:

25.

1ª - Procedimiento para la elaboración de aceites de esquistos, alquitranes y aceites minerales mediante hidrogenación refinante a presión, caracterizado por el hecho de que se someten las materias primas citadas a una hidrogenación refinante a presión, se enfría el producto de reacción obtenido sin rebajar esencialmente la presión, se separan en un separador las partes gaseosas de las partes líquidas,

30.

se devuelven los gases a la hidrogenación, se expan-

284022



-12-

- sionan fraccionadamente las partes líquidas, se separan las partes gaseosas, que en este caso se ponen en libertad, de las partes líquidas, se descomponen estas últimas mediante destilación en aceite lubricante y
5. fracciones más ligeras, se refina con ácido mineral el aceite lubricante, así como las parafinas eventualmente obtenidas en la desparafinación del aceite lubricante, se separa de la breña ácida que se ha formado, se trata la breña ácida con agua a 50 hasta 100°C, con lo
10. cual resulta un ácido acuoso diluido, se emplea este ácido para lavar las partes gaseosas a fin de eliminar el amoníaco y eventualmente a fin de obtener sulfato amónico, y después se separa de las partes gaseosas el hidrógeno sulfurado de una manera de por sí conocida.
15. 2ª - Procedimiento para la elaboración de aceites de esquistos, alquitranes y aceites minerales mediante hidrogenación refinante a presión, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.
20. Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 ENE. 1963

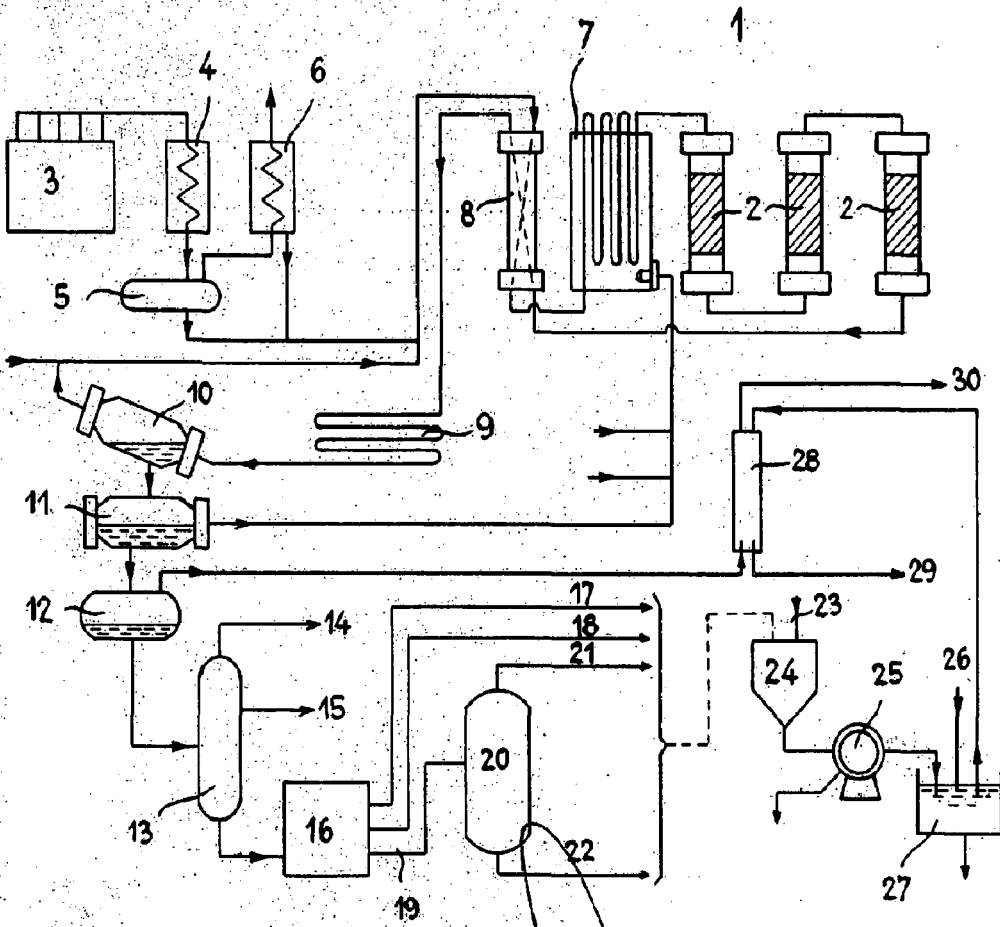
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AGTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

ESCALA VARIABLE



284022



Madrid, ~~GENEVE 1903~~
ANGEBOURO Y VICIOS