



298498

298498

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE
CONVERSION DE ACEITE RESIDUAL DE PETROLEO"

a favor de

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET LU-
BRIFIANTS

domiciliado en 1 et 4 Avenue de Bois-Préau, Rueil-

Malmaison, Seine et Oise, FRANCIA.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente francesa núm.
931.376 del 11 de abril de 1.963.-

298498



Debido a una progresiva modificación en la estructura del mercado de los carburantes, se observa una incrementada demanda de carburante Diesel de elevada calidad.

5 Sería pues particularmente ventajoso poder disponer de un procedimiento que permita convertir, con un elevado rendimiento, los residuos petrolíferos, de escaso valor comercial, en gas-oil de buena calidad para su empleo como carburante.

10 Procedimientos conocidos consisten en someter los residuos citados a un tratamiento de hidrocráqueo eventualmente precedido de un tratamiento de hidrorrefinado o de reducción de viscosidad.

Estos procedimientos presentan sin embargo diversos inconvenientes:

- el rendimiento en gas-oil es relativamente escaso respecto al rendimiento en esencia,
- 15 - el índice Diesel del gas-oil obtenido es relativamente bajo,
- la temperatura de flujo del gas-oil es generalmente demasiado elevada.

20 El presente procedimiento permite remediar estos diversos inconvenientes y proporcionar, con un rendimiento incrementado, un gas-oil de mejorada calidad para su empleo como carburante para motores.

En la exposición que sigue, las temperaturas son referidas en las condiciones normales de presión y los volúmenes gaseosos en las condiciones normales de temperatura y presión.

El presente procedimiento incluye:

- 25 a) el fraccionamiento por destilación de un aceite residual de petróleo en una fracción por lo menos de temperatura de destilación superior a 300° C (con preferencia superior a 350° C) y a lo sumo - - igual a 600° C, designada en adelante por "destilado pesado", y un residuo de destilación, calificado de "residuo bajo vacío", compuesto -
- 30 de elementos que hierven por encima de la temperatura final de desti-



lación del destilado pesado;

5 b) el desasfaltado del residuo bajo vacío por dilución mediante hidrocarburos parafínicos que incluyan de 3 a 6 átomos de carbono (con preferencia 5 átomos de carbono), seguido de la separación de los elementos citados y de la evaporación de dichos hidrocarburos parafínicos, de manera que se recoja un residuo desasfaltado;

10 c) la puesta en contacto de dicho residuo desasfaltado con hidrógeno, en una zona de hidrotreamiento, en presencia de un catalizador esencialmente constituido por alúmina y por lo menos un elemento hidrogenador elegido del grupo formado por los metales del grupo VI y/o del grupo del hierro de la clasificación periódica, sus óxidos y sus sulfuros, a una temperatura comprendida entre 325 y 425° C (con preferencia de 350 a 400° C), bajo una presión comprendida entre 150 y 220 kg/cm², a una velocidad espacial (V V H) comprendida entre 0,2 y 5 volúmenes (con preferencia entre 0,5 y 2 volúmenes) de carga líquida, a la entrada de la zona de hidrotreamiento, por volumen de catalizador y por hora, y en presencia de una cantidad de hidrógeno por lo menos igual a 400 litros (comprendida con preferencia entre 500 y 5000 litros) por litro de residuo desasfaltado, de manera que se obtenga un residuo desasfaltado e hidrotreamado;

25 d) el fraccionamiento del residuo desasfaltado e hidrotreamado, de manera que se recoja por lo menos un destilado de temperatura inicial de destilación comprendida entre 150 y 350° C y de temperatura final de destilación comprendida entre 450 y 650° C, con preferencia entre 525 y 625° C, conteniendo dicho destilado por lo menos un 80% (con preferencia un 90% por lo menos) de constitutivos, en volumen, de temperatura normal de ebullición superior a 350° C;

30 e) la puesta en contacto con hidrógeno de este último destilado, en mezcla con una parte por lo menos del destilado pesado citado, en una zona de hidrocraqueado, en presencia de un catalizador que



comprenda esencialmente un elemento por lo menos de craqueado y por lo menos un elemento hidrogenador elegido del grupo formado por los metales de los grupos VI y VIII de la clasificación periódica, sus óxidos y sus sulfuros, a una temperatura comprendida entre 350 y 450° C (con preferencia de 375 a 425° C), bajo una presión de 70 a 140 kg/cm², a una velocidad espacial comprendida entre 0,2 y 2 volúmenes de carga líquida a la entrada de la zona de hidrocraqueado, por volumen de catalizador y por hora, y en presencia de una cantidad de hidrógeno por lo menos igual a 400 litros (comprendida, con preferencia, entre 500 y 5000 litros) por litro de carga líquida a la entrada de la zona de hidrocraqueado, de manera que se obtenga un producto que incluya una importante proporción de gas-oil de índice Diesel elevado, que pueda separarse por destilación, cuyo gas-oil está compuesto por ejemplo de hidrocarburos que destilan normalmente entre 160 y 360° C.

Todos los soportes del catalizador de hidrocraqueado no son equivalentes. Igualmente, aunque pueda emplearse por ejemplo un tamiz molecular o una sílice-alúmina convencional, es preferible, si se quieren obtener elevados rendimientos, utilizar una sílice-alúmina en la que la primera represente del 5 al 45% y con preferencia del 15 al 35%, y la alúmina del 55 al 95%, con preferencia del 65 al 85%, del peso del soporte.

El presente procedimiento se caracteriza así por cierto número de condiciones que es preciso observar, a menos que se produzca un importante descenso en el rendimiento y en la calidad del gas-oil final, o también una rápida desactivación de los catalizadores utilizados.

Es pues esencial fraccionar el producto de la etapa de hidrotatamiento, de manera que sólo se envíe al hidrocraqueado una fracción destilada, con exclusión del residuo de destilación, que se recircula ventajosamente, ya sea de modo directo a la unidad de hidrotatamiento, o bien a la unidad de desasfaltado.

238498⁹



Asímismo, es indispensable utilizar una presión mínima de 150 kg/cm² en la etapa de hidrotreatmento, traduciéndose las presiones menos elevadas, por ejemplo del orden de 50 a 100 kg/cm², en un descenso del rendimiento final en gas-oil de buena calidad.

5 El esquema de la instalación utilizada según la invención será por ejemplo, el siguiente.

10 En la columna 1 de destilación bajo vacío se admite un residuo atmosférico de petróleo bruto por el conducto 2. Mediante el conducto 3 se envía el residuo bajo vacío a la unidad 4 de desasfaltado con pentano (o esencia ligera C₅-C₆) de tipo convencional. El asfalto es evacuado por el conducto 5 y el residuo desasfaltado por el conducto 6. Este último residuo pasa a la unidad de hidrotreatmento 7. A efectos de simplificación, no se han representado los circuitos convencionales de introducción, de separación y de recirculación de hidrógeno. El efluente de la unidad 7, separado del hidrógeno, pasa por el conducto 8 al separador de baja presión 9.

15 Los hidrocarburos ligeros, que destilan normalmente por ejemplo por debajo de 200° C, son separados en cabeza por la conducción 10. Los hidrocarburos no destilados se envían por el conducto 11 a la unidad 12 de destilación bajo vacío. Se separa en cabeza, por la conducción 13, una fracción que destila normalmente, por ejemplo, entre 200 y 600° C. El residuo se envía, por el conducto 14, a la unidad de desasfaltado. Sin embargo, según una variante, puede enviarse directamente, en su totalidad o en parte, a la unidad de hidrotreatmento por el conducto 15. La fracción de la conducción 13, unida al destilado bajo vacío de la columna 1, llevado por el conducto 23, pasa a la unidad 16 de hidrocraqueo, cuyos circuitos convencionales de circulación de hidrógeno no son representados, a efectos de simplificación del esquema.

30 El efluente de la zona 16, separado del hidrógeno, pasa por

298498



5 el conducto 17 a la unidad 18 de destilación, de donde se aísla la --
fracción de gas-oil buscada (canalización 19) que destila por ejemplo
entre 160 y 360° C, así como productos de cabeza, por ejemplo una frac-
ción C₁ - C₄ (conducto 20) y una fracción C₅ - 160° C (conducto 21).-
El residuo de esta destilación, de punto de ebullición inicial igual
a 360° C, se recircula por la conducción 22.

10 Según una variante, una parte del destilado bajo vacío de la
columna 1 es enviada, por el conducto 24, a la unidad de hidrotrata-
miento. Esta última solución es particularmente recomendable cuando
la viscosidad del residuo bajo vacío desasfaltado del conducto 6 es -
demasiado elevada. En la práctica, se podrán mezclar ventajosamente
100 partes de residuo desasfaltado con 10 a 50 partes de destilado ba-
jo vacío.

15 Es generalmente interesante no recircular más que una parte
del residuo de destilación de la columna 12. En este caso, la otra -
parte es evacuada por el conducto 25 y puede unirse al asfalto del con-
ducto 5.

20 Según otra posibilidad, el efluente de cabeza de la columna
9 se envía al fraccionamiento por el conducto 26.

Otras modificaciones resultarán evidentes para los especia-
listas.

25 Por aceite residual de petróleo se entiende, según la inven-
ción, una fracción petrolífera de hidrocarburos, de la que un 90% en
volumen por lo menos de sus constitutivos tienen una temperatura de -
ebullición normal (referida a la presión de 76 cm de mercurio) supe-
rior a 350° C y que comprende por lo menos un 20% en volumen de cons-
titutivos que tienen una temperatura de ebullición normal comprendida
entre 350 y 550° C y por lo menos un 20% en volumen de constitutivos
que tienen una temperatura de ebullición normal superior a 550° C.

30 Un caso particularmente favorable y preferido es el de los -

298498



residuos atmosféricos de destilación del petróleo bruto, aunque pueda aplicarse igualmente la invención a otros residuos, por ejemplo residuos de craqueado eventualmente diluïdos por hidrocarburos más ligeros para llevarlos a la requerida composición anterior.

5 Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la puesta en práctica de la invención.

Ejemplo 1

10 El dispositivo utilizado es el de la figura adjunta, en la que se utilizan las conducciones representadas con trazados continuos, además de las conducciones 24 y 26.

En la columna 1 se admiten 100 partes por hora en volúmen de un residuo atmosférico de un petróleo de Irak, que responde a las siguientes características:

Destilación:

15	punto inicial	:	300° C
	4% en volúmen	:	350° C
	7% en volúmen	:	375° C
	40% en volúmen	:	550° C
	Densidad: d_{4}^{20}	:	0,96
20	Azufre (% peso)	:	3,76
	Carbono Conradson (% peso)	:	10
	Asfaltenos (% peso)	:	3,15
	Viscosidad (grado Engler a 50°C)	:	43,6
	Nitrógeno (ppm en peso)	:	2.170
25	Cenizas (ppm en peso)	:	344
	Metales (ppm en peso):	:	
	níquel	:	12
	vanadio	:	44

30 La destilación proporciona aproximadamente 40 partes por hora en volúmen de destilado 300 - 550° C y 59,8 partes por hora en vo-



lumen de residuo bajo vacío de temperatura inicial de destilación -
igual a 550° C. Este residuo recibe la adición de 20,1 partes por ho-
ra en volumen de residuo de destilación de la columna 12, recirculado
por el conducto 14. Los 79,9 volúmenes por hora resultantes son des-
asfaltados por el n.pentano. Se separan así 9,8 volúmenes por hora -
aproximadamente de residuo asfáltico y 70, 1 volúmenes por hora de re-
siduo desasfaltado, que se une a 20 volúmenes por hora de destilado -
del conducto 24. Los 90, 1 volúmenes resultantes pasan con el hidró-
geno a la zona 7 de hidrotreamiento, en las siguientes condiciones:

Temperatura	:	375° C
Presión	:	180 kg/cm2.
V V H	:	1,5
Caudal de hidrógeno	:	1000 litros por litro de carga total de hidrotreamiento
Catalizador	:	molibdato de cobalto sobre alú- mina (% MoO ₃ en peso, 20; % CoO en peso, 4)

Se recogen en el conducto 11, después de la separación de la
fracción que destila por debajo de 200° C, 86,1 volúmenes por hora de
fracción 200° C, punto final. Esta última se fracciona en la columna
12, recirculándose el residuo (20,1 volúmenes por hora) por el conduc-
to 14, como anteriormente se indica. El destilado (66 volúmenes por
hora), que pasa normalmente entre 200 y 550° C y contiene un 5% en vo-
lumen de constitutivos que pasan ante 350° C, recibe la adición de 20
volúmenes por hora de destilado del conducto 23, así como residuo de
destilación de la columna 18, y pasa a la zona 16 de hidrocraqueado.-
Las condiciones operatorias son las siguientes:

Temperatura	:	400° C
Presión	:	100 kg/cm2.
V V H	:	0,5
Caudal de hidrógeno	:	2000 litros por litro de carga total de hidrocraqueado



298.98

Catalizador : molibdato de cobalto sobre sílice-
alúmina (% en peso: MoO₃, 14; CoO,
2,5; SiO₂, 20; Al₂O₃, 36,5)

El efluente de esta zona es fraccionado en la columna 18, con
juntamente con la totalidad de la fracción de cabeza de la columna 9.

Se recogen así, cuando se alcanza el equilibrio de funciona-
miento del conjunto:

- un corte C₄ - (7,3 volúmenes por hora)
- una esencia C₅ - 160°C (22 volúmenes por hora)
- un gas-oil 160 - 340°C (70 volúmenes por hora)

d_4^{20} : 0,832

Punto de congelación : - 22° C

Indice Diesel : 59.

-un residuo que se recircula como anteriormente se indica.

Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, pero cerrando el conducto 24, de ma-
nera que la totalidad del efluente de cabeza de la columna 1 pasa di-
rectamente a la unidad 16.

Se incrementa simultáneamente el nivel de extracción de la -
unidad de desasfaltado, de manera que se eliminan 12 volúmenes por ho-
ra de residuo asfáltico por el conducto 5.

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá
sobre las siguientes

- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento de conversión de aceite residual de petró-
leo de temperatura inicial normal de destilación superior a 300° C, y
que contiene por lo menos un 90% en volumen de constitutivos de tempe-
ratura normal de destilación superior a 350° C, que comprende:

a) el fraccionamiento de dicho aceite en un destilado pesado
de temperatura final de destilación a lo sumo igual a 600° C y un re-
siduo de destilación del destilado pesado;



228498

b) el desasfaltado de dicho residuo de destilación por medio de parafinas que contengan de 3 a 6 átomos de carbono;

5 c) el hidrotratamiento del residuo desasfaltado a una temperatura de 325-425° C, una presión de 150-220 kg/cm², una velocidad espacial de 0,2 - 5 volúmenes líquidos por volumen de catalizador y por hora, y un caudal de hidrógeno por lo menos de 400 litros por litro de residuo desasfaltado, en presencia de un catalizador que incluya alúmina y por lo menos un metal o compuesto metálico del grupo VI y/o del grupo del hierro;

10 d) el fraccionamiento del producto resultante, de manera que se recoja un destilado pesado de punto inicial de destilación comprendido entre 150 y 350° C y de punto final de destilación comprendido entre 450 y 650° C, conteniendo dicho destilado por lo menos un 80% en volumen de constitutivos de temperatura normal de ebullición superior a 350° C;

15 e) el hidrocraqueado de dicho destilado, en mezcla con una parte por lo menos del destilado pesado, a una temperatura de 350 - 450° C, una presión de 70 - 140 kg/cm², una velocidad espacial de 0,2-2 volúmenes líquidos por volumen de catalizador y por hora, y un caudal de hidrógeno de 400 litros por lo menos por litro de destilado, en presencia de un catalizador que incluya por lo menos un metal o compuesto metálico de los grupos VI y/u VIII y por lo menos un soporte craqueador;

20 f) el fraccionamiento del producto de hidrocraqueado, de manera que se obtenga por lo menos una fracción de gas-oil.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se une una parte del destilado pesado al residuo desasfaltado, a modo de diluente.

30 3. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 y 2, en el que una parte, por lo menos del residuo de desti-



298498

lación del efluente del hidrot ratamiento se envía de nuevo a la zona de desasfaltado.

4. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una parte por lo menos del residuo de destilación del efluente del hidrot ratamiento se envía de nuevo a la zona de hidrot ratamiento.

5. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los hidrocarburos ligeros, que destilan antes que el destilado pesado separado en la zona de fraccionamiento del producto del hidrot ratamiento, son unidos a los hidrocarburos separados de la zona de hidro craqueado para su fraccionamiento conjunto.

6. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el residuo de destilación de la fracción de gas-oil es recirculado a la zona de hidro craqueado.

7. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el soporte craqueador del catalizador de hidro craqueado está constituido por el 5 al 45% en peso de sílice y por el 55 al 95% en peso de alúmina.

8. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el aceite residual es un residuo atmosférico de petróleo bruto.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE ACEITE RESIDUAL DE PETROLEO".

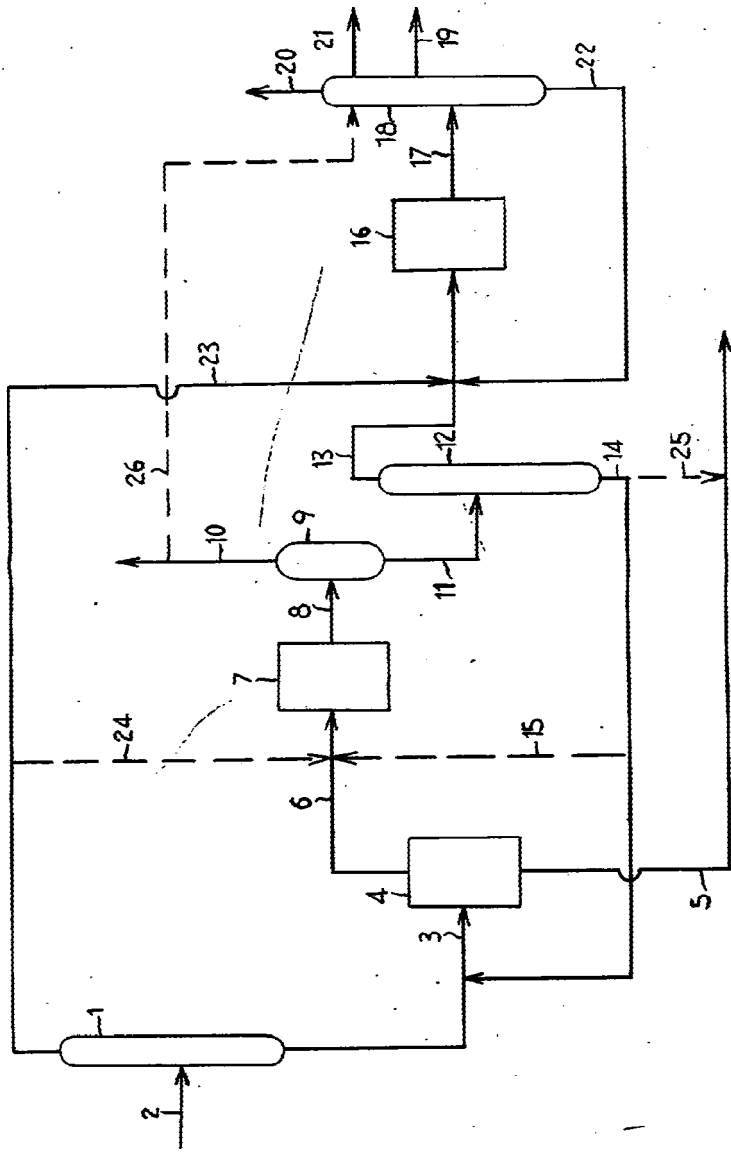
Todo tal y conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 9 de Abril de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.P.

298498



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 9 de Abril de 1964
 ALFONSO UNGRÍA
 P.º

