



302060

Núm. 302.060

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de :

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
(Haute-Garonne), Francia, relativa a :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEZCLAS
DE REACCION".

=====

Inventor : André Roche

Prioridad: Solicitud de Patente en Francia
nº 4900 Haute Garonne de fecha
13 Julio 1963



302060

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Se ha descrito ya un procedimiento de conversión de hidrocarburos gaseosos o líquidos, previamente desulfurados, que contienen de 1 a 8 átomos de carbono por molécula, en presencia de vapor de agua. Este procedimiento alotérmico se realiza a presiones que van desde 1 a 40 Kg/cm², en haces de tubos verticales, de acero refractario provistos de catalizador y situados en un horno de calentado. - - - - -

10 La aplicación a escala industrial de tal procedimiento con hidrocarburos líquidos tales como los productos blancos del petróleo, exige una perfecta vaporización del producto de partida así como su mezcla homogénea e íntima en proporciones constantes con el hidrógeno necesario para la operación previa de hidrodeshulfuración. Esta depuración se efectúa necesariamente bajo una presión próxima a la de la conversión propiamente dicha y a temperaturas elegidas en la gama de 150 a 400°C según la naturaleza de los catalizadores y de las masas absorbentes empleadas. - - - - -

20 La presente invención tiene por objeto un modo operativo y unos dispositivos particulares que permiten resolver estos problemas de manera simple y satisfactoria. - - - - -

La invención consiste esencialmente en arrastrar el hidrocarburo líquido a vaporizar por hidrógeno o un gas rico



302060

en hidrógeno bajo presión y eventualmente precalentado, efectuándose la operación a temperaturas variables según la relación hidrógeno(hidrocarburo que se desea obtener. - - - -

5 Según una de las particularidades de la invención, es posible partir de fracciones de petróleo más pesadas que las que se desea someter a la conversión catalítica. En estas condiciones, el caudal de hidrógeno bajo presión o de gas rico en hidrógeno arrastra una fracción vaporizada cuya composición está ligada directamente a la elección de las condiciones operatorias, enviándose el residuo de esta operación de arrastre a los quemadores del horno de calentado. Una de las principales ventajas del procedimiento reside en el hecho que durante la vaporización de la fracción ligera arrastrada por el hidrógeno o el gas rico en hidrógeno, el residuo no vaporizado se enriquece en individualidades sulfuradas, lo que simplifica en cierta medida los problemas de desulfuración. Además, por ser la fracción vaporizada más ligera que el producto de partida, su conversión catalítica en presencia de vapor se efectúa en condiciones mucho más favorables. - - - - -

10

15

20

El procedimiento permite igualmente utilizar como producto de partida mezclas de hidrocarburos gaseosos y líquidos. Cuando el hidrocarburo gaseoso contiene compuestos sulfurados, se le introduce preferentemente en el hidrocarburo líquido a vaporizar, conjuntamente con el hidrógeno o el gas rico en hidrógeno. En caso contrario, es ventajoso introducir o en la mezcla de vapor de agua y de vapores de

25

3 0 2 0 6 0



hidrocarburo, antes de la operación de conversión catalítica. -----

5 El procedimiento según la invención puede realizarse en una instalación simple, situada antes del aparato de hidrosulfuración, que consiste en una cámara resistente a la presión provista de medios de introducción y de dispersión del gas en el seno del hidrocarburo líquido cuyo nivel se mantiene constante, y de medios de evacuación de la mezcla de gas y de vapores. El calentado se realiza por aporte directo de las calorías que proceden del gas precalentado y/o por cambio indirecto con un serpentín inmerso en el hidrocarburo líquido y alimentado por un fluido caliente. La fracción más pesada, enriquecida en compuestos sulfurados es extraída de forma continua y alimenta los quemadores destinados a calentar los tubos portacatalizador. -----

20 Puede ser particularmente ventajoso, en ciertos casos, proceder a la operación de arrastre en una columna de destilación bajo presión alimentada por su parte superior en productos líquidos de partida y, por su parte inferior, en gas que contiene hidrógeno y eventualmente hidrocarburos gaseosos; tal instalación, más simple que la precedente, permite evitar la utilización de un dispositivo de nivel constante. -----

25 Según una modalidad particular de la invención, los platos de la columna de destilación pueden reemplazarse por materiales de contacto en forma de anillos, por ejemplo, que

302060

31



5 presentan una actividad catalítica con respecto a las reacciones de hidrogenación selectiva de los compuestos sulfurados mineralo-orgánicos u orgánicos, a las temperaturas a las que trabaja este aparato. En este caso, la absorción ulterior del hidrógeno sulfurado, a las mismas temperaturas, permite aliviar en proporciones considerables la operación subsiguiente de desulfuración cuya función se reduce a la eliminación de los compuestos sulfurados residuales. - - - - -

10 El ejemplo que seguirá, que se refiere al plano esquemático de la figura única anexo a la presente descripción, se dá para hacer comprender mejor cómo puede realizarse la invención sobreentendiéndose que esta última no está limitada a las características particulares dadas en este ejemplo.

Ejemplo

15 La operación de vaporización y de arrastre se efectúa en una columna bajo presión 1 provista de diez platos teóricos, que corresponden a una altura de columna de 2,5 m provista de anillos Raschig 25 x 25 mm, en la cual se introduce por 2, un caudal de 3 m³/h de una fracción de petróleo
20 de densidad 0,74, que contiene 300 ppm de combinaciones sulfuradas, y cuyo punto de destilación final es inferior a 200°C (bajo 760 mm de mercurio). La columna 1 se alimenta simultáneamente por 3 con 100 m³/h de un gas reciclado, bajo una presión de 20 Kg/cm², precalentado a 230°C, cuyo tenor en hidrógeno es de aproximadamente 70 %. Este gas se
25 introduce en el seno del líquido 5, que se recoge en la parte inferior de la columna 1, manteniéndose este último a



2060

220°C por circulación de vapor sobrecalentado en el serpen-
tín 6. - - - - -

5 Se obtiene en estas condiciones, en 4, un caudal de
320 m³/h de una mezcla de hidrocarburos vaporizados y de gas
portador, en la cual la relación volumétrica gas portador/
hidrocarburo es de 0,46. Esta mezcla se recalienta a 380°C
y después se pone en contacto con un lecho del catalizador
de hidrosulfuración 7 a base de óxido de cinc activo, de
10 óxido de molibdeno y de óxido de cobre estudiado por el so-
licitante, absorbiéndose a continuación, el hidrógeno sulfu-
rado formado y no retenido en 7, en el seno de un lecho de
óxido de cinc activo 8. - - - - -

15 La mezcla desulfurada no contiene más que trazas no me-
dibles de azufre, inferiores a 1 ppm. Se mezcla intimamen-
te en 9 al vapor de agua 10, sobrecalentado, necesario para
la conversión catalítica, antes de penetrar en el haz de tu-
bos portacatalizador 13. - - - - -

20 La fracción hidrocarburada líquida residual 5, que con-
tiene 610 ppm de azufre combinado, presenta una densidad de
0,79 y un punto de destilación final de 200°C (bajo 760 mm
de mercurio). Esta fracción alimenta directamente los que-
madores 14 del horno de calentado 12 de la instalación de
conversión. - - - - -

25 Habiéndose efectuado la descripción que precede, debe
hacerse constar que el objeto a que se contrae la presente
Patente de Invención es el que se resume en las reivindica-
ciones siguientes, ya sea consideradas aisladamente, ya sea



22060

consideradas junto con una o varias de las reivindicaciones restantes en sus combinaciones técnicamente posibles. - - -

N O T A

5 Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10 1.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, destinadas a la reformación alotérmica y catalítica bajo presión de los hidrocarburos líquidos ligeros del petróleo sulfurados, por vapor de agua, eventualmente en presencia de hidrocarburos gaseosos, caracterizado porque el hidrocarburo líquido de partida que contiene compuestos sulfurados se vaporiza por lo menos parcialmente bajo una presión próxima a la de la reformación a temperaturas comprendidas entre 150 y 400°C, en presencia de un gas portador. - - - - -

2.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, caracterizado porque el gas portador contiene hidrógeno y, en caso conveniente, hidrocarburos gaseosos que contienen compuestos sulfurados. - - - - -

20 3.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, caracterizado porque el gas portador es hidrógeno, eventualmente mezclado con hidrocarburos gaseosos que contienen compuestos sulfurados y/o gases neutros diluyentes. - - -

4.- Procedimiento de preparación de mezclas de reac-



302060

ción, caracterizado porque el gas portador es una fracción reciclada del gas de reformación, eventualmente mezclado con hidrocarburos gaseosos que contienen compuestos sulfurados.-

5 5.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, caracterizado porque el caudal del gas portador se elige de tal manera que la mezcla de hidrocarburos vaporizados, de gas portador y eventualmente de hidrocarburos gaseosos, contiene una proporción constante de hidrógeno, por lo menos igual a la que es necesaria para la hidrogenación
10 de los compuestos sulfurados presentes en dicha mezcla. - -

15 6.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, caracterizado porque la desulfuración de los hidrocarburos en presencia de hidrógeno se efectúa bajo una presión próxima a la de la reformación, a temperaturas comprendidas entre 150 y 400°C, separándose de la mezcla el hidrógeno sulfurado que resulta de la hidrodeshulfuración catalítica por contacto con una masa absorbente. - - - - -

20 7.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, caracterizado porque el catalizador de hidrodeshulfuración es a base de óxidos de molibdeno y de cobre y de un soporte de óxido de cinc activo. - - - - -

25 8.- Procedimiento de preparación de mezclas de reacción, caracterizado porque la masa destinada a fijar el hidrógeno sulfurado producido por hidrogenación catalítica de los compuestos sulfurados está constituida por óxido de cinc activo. - - - - -



302000

5 9.- Procedimiento de preparaci3n de mezclas de reacci3n, caracterizado porque a la mezcla de reacci3n se le a~ade vapor sobrecalentado y, en caso conveniente, hidrocarburos, exentos de individualidades sulfuradas antes de la reformaci3n catalitica bajo presi3n. - - - - -

10 10.-Procedimiento de preparaci3n de mezclas de reacci3n, caracterizado porque la fracci3n de los hidrocarburos lquidos de partida no vaporizada y enriquecida en individualidades sulfuradas, se utiliza como combustible de calentado. - - - - -

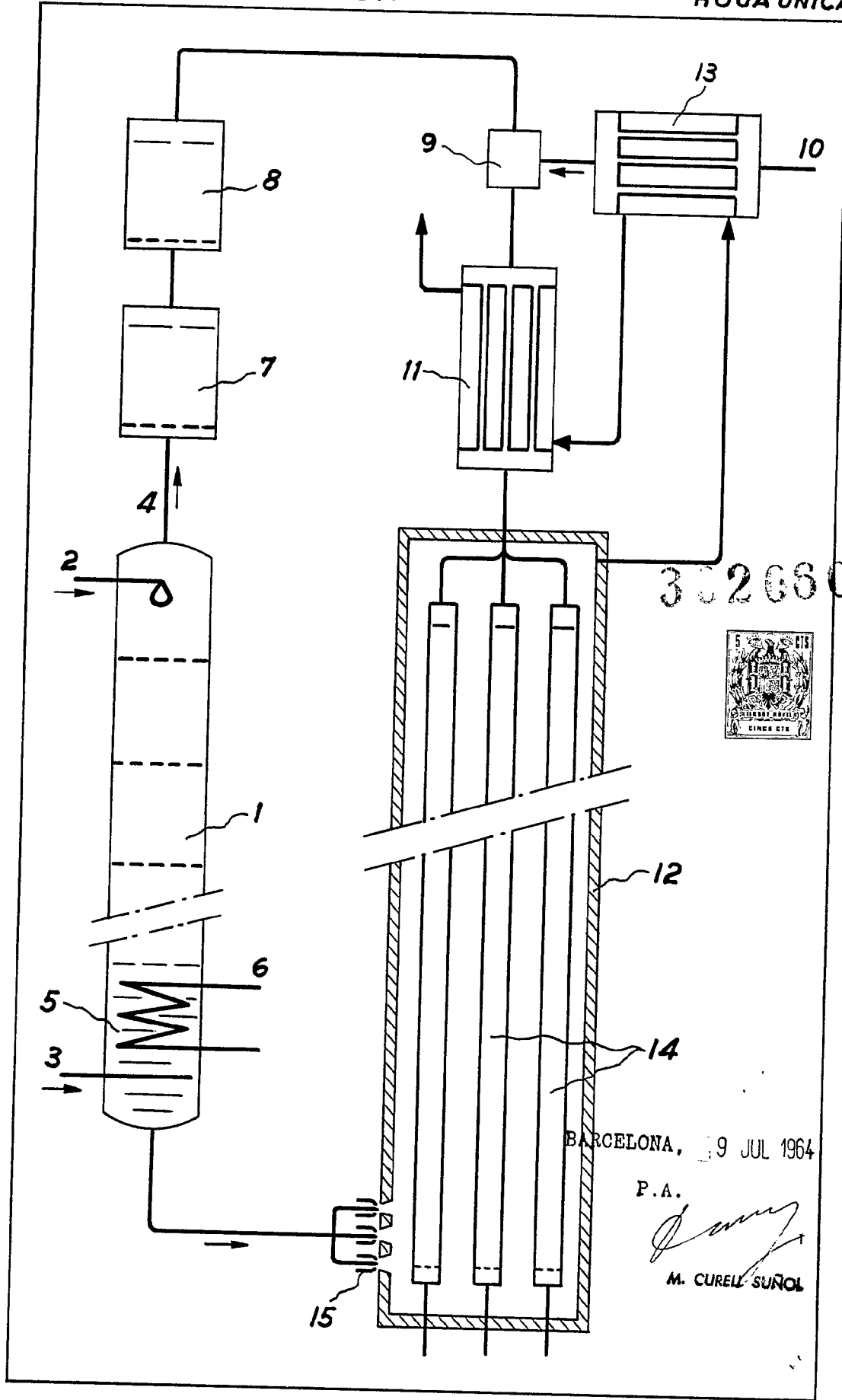
11.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEZCLAS DE REACCION". - - - - -

15 Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lmina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 3 JUL 1964

P.A.

M. Curell Su~ol
M. CURELL SU~OL



BARCELONA, 9 JUL 1964

P.A.

M. CURELL SUÑOL