

312067

P - 29.101

11 JUN 1965



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 21 de Abril de 1.965, con el número 312.067

en

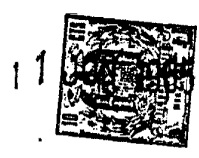
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue and Grant - Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMBUSTIBLES MEJORADOS DEL TIPO RESIDUAL"

Este invento se refiere a la preparación de combustibles de tipo residual mejorados y especialmente a la preparación de combustibles de tipo residual que cumplen las especificaciones para el Aceite Combustible nº 6, Aceite Combustible nº 13.500 Redwood o similares, particularmente las especificaciones de viscosidad y las especificaciones de azufre, que pueden ser impuestas por los compradores y/o las ordenanzas locales.

Las fracciones de petróleo residuales y determinados productos brutos pesados, los cuales tienen ambos un peso específico API por debajo de aproximadamente 20º, son productos de valor



relativamente bajo. Son demasiado viscosos para su empleo como aceites combustibles de baja calidad. También su contenido en azufre es normalmente tan alto que estos materiales no pueden ser utilizados como combustibles de baja calidad en ciudades que hayan adoptado -
5 las máximas especificaciones de azufre para los combustibles quemados en su jurisdicción. Anteriormente se ha propuesto someter a tales fracciones residuales a una degradación parcial para mejorar sus características de viscosidad. Este tratamiento forma una pequeña -
10 cantidad de materiales volátiles de mayor valor y también componentes que hierven a temperaturas intermedias, tales como aceite para quemar, que ordinariamente se dejan en el material residual parcialmente degradado para disminuir su viscosidad. No obstante, la mejora en viscosidad obtenida por la degradación parcial es frecuentemente inadecuada para satisfacer las exigencias de viscosidad para combustibles residuales. Además, la separación de azufre desde aceites par-
15 cialmente degradados, es todavía un problema ya que el combustible residual producido por la degradación parcial tiene característicamente un contenido en azufre mayor que el material de alimentación cargado en el proceso de degradación parcial.

20 Se ha propuesto también anteriormente someter a materiales de alto contenido en azufre a una hidrosulfuración o eliminación de azufre por hidrogenación, para reducir solo el azufre o para reducir a la vez el azufre y la viscosidad. Vease por ejemplo, Beuther y otros, Preprint (tirada previa), American Petroleum Institute, División of
25 Refining, Houston, 11 Mayo 1961, pag. 1 a 9. Este procedimiento, cuando se practica comercialmente, implica comunmente operaciones de dos tipos generales, una que se lleva a cabo a presiones parciales de hidrógeno moderadas de aproximadamente 70 kg/cm² manométricos, y la otra a presiones parciales de hidrógeno mas elevadas tales como -
30 140 kg./cm² manométricos y superiores. Aunque el tipo de operación



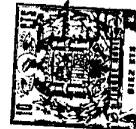
a presión moderada es efectivo para reducir de forma significativa el contenido en azufre, no produce ordinariamente un cambio marcado en la viscosidad o en el punto de congelación. El tipo de operación de presión más elevada es incluso más efectivo para reducir el contenido en azufre, y, además, realiza una apreciable reducción en la viscosidad. No obstante, la hidrosulfuración a alta presión no es completamente satisfactoria - para los fines de reducción de viscosidad, ya que tales procedimientos pueden requerir una reducción del contenido en azufre de un material de alimentación hasta un nivel innecesariamente bajo y correspondientemente costoso, para logra el grado deseado de reducción de viscosidad.

Se ha encontrado ahora que la degradación parcial de aceites residuales hidrosulfurados, comparada con la degradación parcial o hidrosulfuración solas, dá como resultado la producción de materiales de base de combustible residual de alta calidad y de baja viscosidad, que tienen contenidos en azufre sorprendentemente bajos y bajos puntos de congelación, y que requieren cantidades desusadamente pequeñas de aceites para - corte como diluyentes, sin excesivo consumo de hidrógeno o una desulfuración innecesaria. El presente invento, basado sobre este descubrimiento, se refiere a un procedimiento combinado que incluye, como primera operación, someter a una alimentación de hidrocarburo residual que tiene un peso específico por debajo de aproximadamente 20° API y un contenido en azufre de al menos 2% aproximadamente, a un tratamiento de hidrosulfuración catalítica a una presión parcial de hidrógeno dentro del margen de aproximadamente 28 a 140 kg por cm² manométricos. La temperatura durante la hidrosulfuración está dentro del margen de - aproximadamente 371° a 454°C, preferiblemente 400° a 454°C, y



la velocidad espacial está dentro del margen de aproximadamente 0,2 y 10, siendo seleccionadas estas condiciones de forma que el producto de hidrodesulfuración después de la separación de aceite para quemar o para horno e hidrocarburos mas ligeros tiene un contenido en insolubles en pentano que es igual o está por debajo del contenido en insolubles en pentano del material de alimentación. El producto de hidrocarburos residuales hidrodesulfurados es sometido seguidamente a una operación de degradación parcial en la que las condiciones de reacción se seleccionan de manera que no se forma más de aproximadamente 20% de gasolina.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la degradación parcial es apreciablemente efectiva para reducir el punto de congelación y la viscosidad de aceites residuales hidrodesulfurados y para reducir el azufre, no obstante su relativa falta de efectividad a estos respectos cuando se utiliza con otros materiales de alimentación. El mecanismo químico por el que el procedimiento combinado de este invento funciona, no se ha establecido definitivamente. Sin embargo, la evidencia disponible sugiere que moléculas complejas que comprenden 2 o más núcleos cíclicos parcialmente unidos entre sí por azufre, tales como moléculas del tipo de dibenzotiofeno sustituido, pueden resultar tener separadas sus enlaces de azufre durante la etapa de hidrodesulfuración. Las moléculas desulfuradas, que antes de la desulfuración son resistentes al craqueado, bajo condiciones de degradación parcial, se considera que son más susceptibles al craqueado durante la degradación parcial. Las moléculas desulfuradas y craqueadas son menos viscosas que sus precursoras no craqueadas originales o desulfuradas. Correspondiente, la hidrodesulfuración de aceites residuales seguida de degradación



parcial, si ^λ está acompañada por estas reacciones, dará como resultado un producto con un punto de congelación desusadamente bajo y que requiere proporciones desusadamente pequeñas de - aceite de corte, (diluyente) para reducir la viscosidad hasta los niveles requeridos para las especificaciones característi-
5 cas del aceite combustible residual.

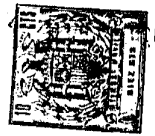
El material de alimentación para la etapa de hidrosulfuración de este procedimiento puede ser cualquier material de petróleo que contenga materiales residuales, que tenga un peso
10 específico API por debajo de aproximadamente 20° y que tenga - un contenido en azufre de al menos aproximadamente 2%. Así, el material de alimentación puede ser un crudo completo que tenga una densidad API por debajo de aproximadamente 20°. Aunque tales crudos de bajo peso específico no son usuales, existen y -
15 este procedimiento es aplicable a éstos. Sin embargo, este procedimiento se aplicará mas comunmente a una fracción de colas de petróleo, es decir, la que se obtiene por destilación de un crudo para separar materiales de bajo punto de ebullición tales como nafta, aceite para quemar y/o gas-oil. Tal fracción de co-
20 las se puede obtener por destilación, a la presión atmosférica y/o en vacío, del crudo. Este invento es particularmente aplicable al tratamiento de fracciones residuales de destilación - directa de petróleo crudo con un margen de temperatura de ebullición superior a aproximadamente 538°C. El material de alimen-
25 tación deberá ser tal que contenga azufre en cantidades tan grandes que sea necesaria su separación parcial. El contenido en azufre de materiales petrolíferos apropiados para su uso en el presente invento estará usualmente entre aproximadamente 2 y 8%. Un alto contenido en azufre en el material de alimentación
30 es importante ya que indica un número significativo de moléculas



las cuya viscosidad puede ser reducida por el procedimiento combinado de este invento.

La etapa de hidrosulfuración de este invento se puede -
llevar a cabo utilizando cualquier catalizador apropiado de hidrosulfuración. Catalizadores de hidrosulfuración convencio-
5 nales y comerciales, tales como mezclas de cobalto y molibdeno, mezclas, de níquel-cobalto-molibdeno, mezclas de níquel-tungsteno, etc. depositadas sobre soportes porosos tales como alumina -
activada, catalizadores de craqueado de sílice-alumina que han -
10 sido sustancialmente desactivados, etc. pueden ser utilizados. -
Aluminas de gran área superficial son especialmente ventajosas -
como soportes porosos.

La etapa de hidrosulfuración del procedimiento combinado de este invento se lleva a cabo a temperaturas entre aproximada-
15 mente 371° y 454°C a una presión parcial de hidrógeno entre aproximadamente 28 y 140 kg. por cm² manométricos, preferiblemente -
entre 52,5 y 105 kg por cm² manométricos, utilizando una velocidad espacial (volumen de carga por volumen de catalizador por -
hora) de aproximadamente 0,2 y 10 y preferiblemente entre aproxi-
20 madamente 0,5 y 2. El gas hidrógeno que se utiliza durante la hidrosulfuración es hecho circular a una velocidad entre aproximadamente 35,6 y 267 m³ en condiciones normales por 100 litros de alimentación, y preferiblemente entre aproximadamente 89 y 178 m³ normales por 100 litros. La pureza del hidrógeno puede variar en-
25 tre aproximadamente 60 y 100% de hidrógeno. Si el hidrógeno es reciclado, lo cual es acostumbrado, es deseable disponer una derivación o extracción de una porción del gas de reciclo y añadir hidrógeno de compensación para mantener la pureza del hidrógeno dentro del margen especificado. Una separación satisfactoria de
30 sulfuro de hidrógeno desde el gas reciclado se logrará ordinaria



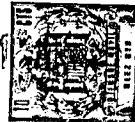
mente por tales procedimientos de derivación. Sin embargo, si se desea, el gas reciclado puede ser lavado o tratado de otra forma de manera conocida para reducir su contenido en sulfuro de hidrógeno antes de reciclarlo. El objetivo durante la hidrodeshulfuración es separar el azufre sin un craquizado simultáneo de los hidrocarburos presentes en el material de alimentación. Para lograr esto, se utilizan condiciones de hidrodeshulfuración relativamente suaves. - Así, la temperatura y la velocidad espacial se seleccionan dentro del margen especificado que dará como resultado un producto con - un contenido en insolubles en pentano no mayor que el contenido - en insolubles en pentano del material de alimentación. Cuanto más severas sean las condiciones de reacción en lo que se refiere a la temperatura y la velocidad espacial, tanto mayor será el contenido en insolubles en pentano. El contenido en "insolubles en pentano" citado se determina por el procedimiento normalizado ASTM D-893. En general, este ensayo mide la proporción de material que es insoluble en n-pentano y es indicativo de compuestos aromáticos poli nucleares de alto peso molecular, tales como asfaltenos.

Todo el producto hidrodeshulfurado, o alternativamente la porción residual del producto hidrodeshulfurado, es sometido seguidamente a la etapa de degradación parcial del procedimiento combinado de este invento. Se prefiere someter primeramente al producto hidrodeshulfurado a destilación, para separar o retirar los productos de bajo punto de ebullición formados durante esta etapa. Así, algo de nafta o gasolina y aceite para quemar se formará durante la hidrodeshulfuración, y estos materiales son separados convenientemente antes de la degradación parcial. La operación de degradación parcial se lleva a cabo a temperaturas entre aproximadamente 427° y 538°C, y preferiblemente entre aproximadamente 466° y 510°C. La presión durante la degradación parcial se mantiene entre apro-



ximadamente 3,5 y 70 kg. por cm^2 manométricos. El volumen de ser-
pentín deberá estar entre aproximadamente 214 y 890 cm^3 de volu-
men de serpentín por encima de 400°C por 100 litros de paso por
5 dia de 24 horas. Las condiciones de reacción se seleccionan den-
tro de los márgenes especificados para dar como resultado una -
formación de menos de aproximadamente 20% de hidrocarburos que -
hierven dentro del margen de la nafta o gasolina.

El producto de la operación de degradación parcial puede -
ser sometido a destilación para separar los materiales de más ba-
10 jo punto de ebullición y más valiosos, formados durante la degra-
dación parcial. Así, si los materiales de más bajo punto de ebu-
llición formados durante la hidrosulfuración no son separados
antes de la degradación parcial, estos materiales, así como los
formados durante la degradación parcial, pueden ser recuperados
15 y utilizados como nafta, aceite para horno, etc. Si los materia-
les de bajo punto de ebullición formados durante la hidrosulfu-
ración son separados antes de la operación de degradación parcial,
se forman materiales similares durante la degradación parcial y
frecuentemente es ventajoso separarlos, al menos en parte, de la
20 fracción residual de valor más bajo. Si éstos materiales de más
bajo punto de ebullición se separan después de la degradación -
parcial, puede ser necesario ajustar el grado de la separación
para dejar una fracción residual con una viscosidad que cumpla
las especificaciones para el aceite combustible residual que se
25 desea como producto final. Aunque este invento se puede utilizar
para producir combustibles residuales de cualquier tipo, es par-
ticularmente ventajoso para la preparación de Aceite Combustible
nº 6 y/o nº 1 3.500 Redwood. Por esto, los componentes de mas ba-
jo punto de ebullición son separados en un grado suficiente para
30 producir la viscosidad requerida para tal combustible residual,



o pueden ser separados en un grado mayor y se puede añadir el mismo material u otro material tal como un aceite para corte con el fin de reducir la viscosidad.

5 La efectividad del procedimiento combinado de este invento se ha demostrado por comparación de éste con la degradación parcial convencional de materiales residuales.

Ejemplo 1: Un residuo de vacío de Kuwait con las propiedades mostradas en la columna A de la tabla I fué sometido a degradación parcial a una temperatura de 499°C a una presión de 14 kg por cm² manométricos con 356 cm³ de volumen de serpentín por encima de 400°C por 100 litros de paso, por día. El producto de la degradación parcial fué sometido a una destilación para separar los componentes con punto de ebullición por debajo de 204°C y para dejar una fracción de colas residual con punto de ebullición por encima de 204°C. Las propiedades de este producto se muestran en la columna B, tabla I.

Para servir como comparación, una fracción equivalente sustancialmente idéntica de crudo de Kuwait, con un contenido en insolubles en pentano de 15,1%, fué sometido primeramente a hidrosulfuración sola, y después de esto la fracción de 354°C + de este producto hidrosulfurado, con un contenido en insolubles en pentano de 9,42%, fué sometido a degradación parcial. Los productos de la operación de hidrosulfuración y de la operación que comprende a la vez la hidrosulfuración y la degradación parcial, se muestran respectivamente en las columnas C y D. En la operación de hidrosulfuración el residuo de vacío Kuwait de 538°C +, fué tratado en presencia de hidrógeno y en presencia de catalizador de níquel-cobalto-molibdeno depositado sobre alumina activada. Esta hidrosulfuración se llevó a cabo a una temperatura de 400°C, una presión de hidrógeno de -



70 kg por cm^2 manométricos, una velocidad espacial (LHSV) de -
1,0 y una velocidad de reciclo de hidrógeno de 178 m^3 normales
por 100 litros.

El producto de esta hidrodeshulfuración fué sometido a des-
tilación tal como se indica anteriormente y se separó una frac-
ción de colas con un punto de ebullición por encima de 354°C .

31206



T A B L A I

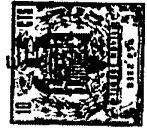
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Rendimientos, % en volumen de colas de la columna de vacío				
5 Gasolina (C ₄ -204°C)	—	11,5	3,8	14,6
Aceite para quemar en exceso — (204-354°C)	—	Nada	6,8	6,8
Aceite residual	90,3	91,6		80,7
Inspecciones del aceite residual				
10 Margen de punto de ebullición, °C	538 +	204 +	354 +	204+
Densidad, ° API	6,7	5,9	11,4	10,3
Azufre, % en peso	5,2	5,5	2,26	2,01
Punto de congelación, °C	38	16	27	2
Viscosidad, SUV 99 °C	7.080	950	1.532	379
15 Mezclas de aceite combustible				
Aceite para corte requerido para aceite combustible				
200 SFS n° 6, % en volumen de material de base	38,7	22,5	25,0	11,0
20 Reducción de aceite para corte requerido para mezclar aceite combustible n° 6, %	—	41,8	35,4	56,0
Reducción en el punto de congelación, °C.	—	4	-7	7

25

La comparación de los puntos de congelación y de las necesidades de aceite para corte de los productos de aceite residual en la columna B obtenidos por degradación parcial, y de los aceites residuales obtenidos por hidrodesulfuración, tal como se muestra en la -

30

312067



La comparación de los puntos de congelación y de las necesidades de aceite para corte de los productos de aceite residual en la columna B obtenidos por degradación parcial, y de los aceites residuales obtenidos por hidródesulfuración, tal como se muestra en la columna C, con los valores correspondientes de la columna D del aceite residual, obtenido por el procedimiento combinado de este invento, muestra que la degradación parcial tiene un efecto marcadamente mayor a estos respectos cuando se lleva a cabo sobre un aceite hidrodésulfurado. Aun más digno de mención es el hecho de que la degradación parcial reduce el contenido en azufre del aceite residual hidrodésulfurado mientras que la degradación parcial aumenta o concentra el contenido en azufre del aceite residual de destilación directa. Otras propiedades son mejoradas por el procedimiento del presente invento; así, el producto de este invento tiene un mayor peso específico, un punto de congelación mas bajo y una viscosidad mas baja. Además, la cantidad de Aceite Combustible nº 6 producido es considerablemente menor cuando se emplea el presente invento, y el contenido en productos más valiosos, tales como gasolina y aceite para quemar, es considerablemente mayor.

El hecho de que es importante el orden, en que se llevan a cabo las etapas respectivas del procedimiento combinado de este invento, para los fines de este invento, se ha demostrado por comparación del hidrógeno consumido en dos ensayos en los que un aceite residual de destilación directa fué primero parcialmente degradado y seguidamente el producto que hervía por encima de 204°C fué hidrodésulfurado, y en que el mismo aceite fué primero hidrodésulfurado y el producto que hervía por encima de 354°C parcialmente degradado. La hidrodésulfuración y la degradación parcial se efectuaron en cada caso bajo las condiciones descritas en el ejemplo



1. El consumo en hidrógeno en el primer ensayo fué de $13,5 \text{ m}^3$ -
normales por 100 litros y en el segundo ensayo, que era repre- -
sentativo del procedimiento de este invento, el consumo en hidro-
geno fué solo de $10,7 \text{ m}^3$ normales por 100 litros, o sea una re -
5 ducción de más del 21%.

El hecho de que es importante el orden en que se lleva a -
cabo las etapas del procedimiento combinado de este invento, ha
sido demostrado por comparación de la desulfuración obtenida en
otro par de ensayos que implican hidrodeshulfurar un aceite resi-
10 dual de destilación directa con un catalizador de níquel-cobalto-
molibdeno sobre alumina a una presión parcial de hidrógeno de 70
kg por cm^2 manométricos, una velocidad espacial horaria de líqui-
do de 0,5 una temperatura de 421°C , y una velocidad de reciclo -
de hidrógeno de 178 m^3 normales por 100 litros de aceite, e hidro-
15 desulfurar el mismo aceite en las mismas condiciones, después de
degradar parcialmente tal como se describe en el ejemplo 1. La -
desulfuración obtenida en el primer ensayo, que era representati-
vo del presente invento, fué de 84,5%, mientras que la desulfura-
ción obtenida en el segundo ensayo fué de 74,9%.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en -
Estados Unidos de América, bajo el Número 361.893, con fecha 22
de Abril de 1964, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 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:

30 1ª.- Un procedimiento para la preparación de combustibles



mejorados del tipo residual, caracterizado por someter un material de carga hidrocarbonado residual, que tiene una densidad por debajo de aproximadamente 20 grados API y un contenido en azufre de al menos 2% aproximadamente, a una hidrodeshu-
5 furación catalítica a una presión parcial de hidrógeno por debajo de aproximadamente 140 Kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, a una temperatura entre aproximadamente 371°C y 454°C y una velocidad espacial entre aproximadamente 0,2 y 10, seleccionándose la temperatura y la velocidad espacial -
10 dentro de los márgenes especificados para obtener un producto residual exento de aceite para quemar y de materiales más ligeros, que tiene un contenido de insolubles en pentano que no es superior al contenido de insolubles en pentano del material de carga, y someter al menos la parte residual del producto hidro-
15 desulfurado a una degradación parcial, que forma por debajo de aproximadamente 20% de gasolina.

2°.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata una fracción residual de destilación directa de petróleo, que tiene un peso específico por debajo de
20 aproximadamente 20° API y un contenido en azufre de al menos aproximadamente 2%.

3°.- El procedimiento de la reivindicación 2, caracterizado porque la degradación parcial se lleva a cabo a una temperatura entre aproximadamente 427°C y 538°C., una presión entre
25 aproximadamente 3,5 y 70 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, y con un volumen de serpentín entre aproximadamente 214 y 890 centímetros cúbicos de volumen del serpentín por encima de 400°C. por 100 litros de paso por día de 24 horas.

4°.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la hidrodeshu-
30 furación catalítica es llevada a -



cabo a una presión parcial de hidrógeno entre aproximadamente 52,5 y 105 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos y a una velocidad espacial entre aproximadamente 0,5 y 2.

5
5º.- El procedimiento de la reivindicación 4, caracteri-
zado porque la degradación parcial es llevada a cabo a una -
temperatura entre aproximadamente 466°C. y 510°C., una presión
entre aproximadamente 3,5 y 70 kilogramos por centímetro cuadra
do manométricos, y con un volumen de serpentín entre aproxima
mente 214 y 890 centímetros cúbicos de volumen del serpentín
10 por encima de 400°C. por 100 litros de paso por día de 24 ho-
ras.

6º.- Un procedimiento para la preparación de combusti-
bles mejorados del tipo residual.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y
con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de quince hojas, escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

11 JUN 1965

P.A.

Alberto de Alarcón
Por el Proceso

312067

EDG/.

- 15 -

M/cha