

12 ABO. 1965

31645A
P- 29.805



A. 84.198

Case 14401 MB(AMS)

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA HIDROCRaquear UNA ALIMENTACION HIDROCARBONADA".

=====
La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrocraquear hidrocarburos que hierven por encima de 315°C, para producir gasolina y un destilado.

5 El hidrocraqueo de materiales de alto peso molecular derivados del petróleo tiene un cierto número de ventajas sobre el simple craqueo catalítico de estos materiales. Permite trabajar a temperaturas considerablemente menores, tales como de 288 a 454°C en vez del intervalo usual de craqueo de 482 a 593°C. Hace mínima la formación de coque, permitien-
10 do así largos periodos de funcionamiento, e incluso el traba-



jo continuo, lo que permite obtener una productividad considerablemente mayor en una unidad de craqueo determinada. También hace mínima la formación de gases ligeros, con el resultado de que las instalaciones para separación de gases ligeros pueden ser considerablemente menores, y que no se produce un exceso de hidrocarburos C_3 y C_4 que han de competir con las grandes cantidades de estos hidrocarburos de que se dispone a partir de la gasolina natural. En el trabajo de refino de una compañía que tiene grandes reservas de hidrocarburos ligeros es necesario con mucha frecuencia hacer mínima la producción de gasolina, y hacer máxima la producción de destilado, para evitar la retirada de gasolina natural como gasolina acabada, y para conseguir una relación destilado/gasolina que esté más en línea con el término medio de la industria del petróleo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrocraquear, por el cual se convierten gas oil o aceites pesados de ciclo, que hierven por encima de aproximadamente $315^{\circ}C$, principalmente en destilado, con grandes conversiones.

La presente invención proporciona un procedimiento para hidrocraquear, que se puede aplicar al hidrocraqueo de gas oil y aceites pesados de ciclo, que hierven por encima de aproximadamente $315^{\circ}C$, para obtener principalmente un destilado, con grandes conversiones. Proporciona un procedimiento mejorado para hidrocraquear, con el cual se aumenta la producción de destilado a partir de gas oil y aceites pesados de ciclo.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los gas oil y aceites pesados de ciclo, que hierven por



encima de 315°C, en mezcla con pequeñas cantidades de compuestos nitrogenados, se pueden hidrocraquear con ciertos catalizadores, con grandes conversiones, para producir principalmente un destilado de punto de vertido o congelación considerablemente menor que el que se puede obtener usualmente. En un aspecto general, la presente invención comprende someter a hidrocraqueo un gas oil o aceite de ciclo seleccionado, en mezcla con hidrógeno y una concentración pequeña, pero eficaz, de un compuesto de nitrógeno convertible en NH_3 durante el hidrocraqueo, a temperaturas de hidrocraqueo, en contacto con un catalizador consistente esencialmente en sílice/alúmina y uno de los componentes para hidrocraqueo del grupo que consta de óxidos y sulfuros de níquel y wolframio, óxidos y sulfuros de níquel y molibdeno, y mezclas de los mismos. Se ha descubierto que el procedimiento hace que se duplique, o que aumente aún más, la relación destilado/gasolina, en comparación con el procedimiento realizado en presencia del mismo catalizador pero sin adición de compuestos nitrogenados a la alimentación.

El procedimiento de la presente invención se efectúa de forma continua, en tipos bien conocidos de equipo, dentro de los siguientes intervalos de condiciones de funcionamiento:

	<u>En términos amplios</u>	<u>preferido</u>
Temperatura, °C	371 - 454	399 - 427
Presión, atm manom.	34 - 340	68 - 204
H ₂ , litros normales/litro	88 - 2112	792 - 1760
Gas oil, velocidad espacial hora- ria del líquido	0,1 - 10,0	0,4 - 3,0

El componente activo para hidrocraqueo consiste esencialmente en óxido de níquel-óxido de molibdeno y/o óxido de níquel-óxido de wolframio que se pueden sulfurar antes o durante el procedimiento de hidrocraqueo, para incorporar en el catalizador los correspondientes sulfuros metálicos. El componente



activo para hidrocraqueo presente en el catalizador se expresa actualmente como metal, en una concentración comprendida entre 0,1 y 25% en peso y, preferiblemente, entre 1,0 y 15% en peso, sobre el soporte. Se ha descubierto que los componentes wolframato de níquel y molibdato de níquel son sustancialmente equivalentes como tales o cuando se han sulfurado. En general, el catalizador se sulfura tratándolo con un material sulfurante, tal como disulfuro de carbono, antes de su uso. Se puede obtener también un efecto correspondiente trabajando con un material sulfurante en la alimentación, y se pone en práctica tanto la presulfuración como la adición de material sulfurante a la alimentación.

La presente invención se ilustra y describe particularmente con referencia a un soporte de sílice/alúmina para el componente para hidrocraqueo, pero para preparar catalizadores para su uso en la presente invención se puede usar cualquiera de los soportes ácidos conocidos. Son ejemplos de otros soportes ácidos la sílice/óxido de circonio, sílice/alúmina/óxido de circonio, sílice/óxido de magnesio, sílice/alúmina/óxido de magnesio, sílice/óxido de torio, sílice/alúmina/óxido de torio, alúmina/óxido de boro, etc. Opcionalmente, el soporte se puede tratar con vapor de agua para disminuir la acidez, o con un halógeno o ácido halogenado para aumentar la acidez.

Entre los compuestos que son adecuados para introducir en la zona de reacción, según la presente invención, se incluyen el amoníaco, hidróxido amónico, las alcoholaminas primarias, secundarias y terciarias, alcanolaminas, arilaminas, alcohilarilaminas mixtas, alcohildiaminas y arildiaminas. Son Ejemplos de estos compuestos: mono-, di- y trimetilamina, mo-



no-, di - y trietilamina, mono-, di- y trietanolamina,
mono-, di - y trifenilamina, feniletilamina, feniléndiami-
na, y aminas similares. Aunque solo se han enumerado las
aminas de menor peso molecular, se pueden usar los miem-
5 bros de mayor peso molecular, de las diversas series homó-
logas, puesto que también se convertirán en amoniaco bajo
las condiciones del procedimiento de hidrocraqueo. Además
de los compuestos antes mencionados, hay un número muy
grande de otros compuestos que contienen nitrógeno que son
10 adecuados: por ejemplo, son adecuados los nitratos orgá-
nicos, nitritos, nitrilos, compuestos nitrosos, amidas,
imidias, sales de amonio (tales como el acetato amónico),
urea y sus derivados, cianatos, isocianatos, isocianuros,
compuestos de amonio cuaternario, nitrocompuestos, piridi-
15 na y sus derivados, piperidinas, oximas, hidroxilamina,
azocompuestos o, en general cualquier compuesto que contenga
nitrógeno, o mezclas de tales compuestos, que se puedan
convertir en amoniaco como uno de los productos, bajo las
condiciones del hidrocraqueo, con tal de que tal compuesto,
20 o mezclas de tales compuestos, no depositen un residuo sólido
sobre el catalizador.

Es conveniente expresar la relación entre compuesto
que contiene nitrógeno y alimentación hidrocarbonada sobre
la base del contenido de nitrógeno en el compuesto usado.
25 Se usa la cantidad de compuesto que contiene nitrógeno su-
ficiente para proporcionar de 0,005 a 5,0% en peso, prefe-
riblemente de 0,1 a 1,0% en peso de nitrógeno, basado en
la alimentación hidrocarbonada.

El gas oil usado en los ensayos hechos para experi-
30 mentar la presente invención tenía las siguientes propiedades:



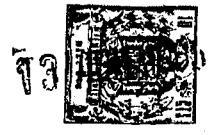
	Peso específico, API ⁶⁰	32,7
	Destilación ASTM, °C	
	2%	353,9
	5%	361,8
	10	368,9
	20	380,6
	30	394,4
	40	410,6
5	50	428,3
	60	446,7
	70	466,1
	80	493,3
	90	533,9
	95	567,2
	Azufre, % en peso	0,05
	Nitrógeno, ppm	40
	Punto de vertido, °C	37,8

10 Los catalizadores usados, que fueron de actividad equivalente, se prepararon de la siguiente forma:

A) Se preparó un catalizador de wolframato de níquel, impregnando una porción gelificada mutuamente de 20% de sílice y 80% de alúmina, de aproximadamente 650 a 2000 micras de tamaño de partícula, con la cantidad de solución acuosa de metawolframato amónico y nitrato de níquel suficiente para proporcionar un catalizador que contenía 2,5% en peso de níquel y 11,4% en peso de wolframio, secando la composición durante la noche a 103°C, y calcinándola durante 1 hora a 593°C.

B) Se preparó un catalizador de molibdato de níquel, impregnando una porción de la misma sílice/alúmina con una cantidad de solución acuosa de molibdato amónico suficiente para proporcionar un contenido de molibdeno del 12,2% en peso, secando el compuesto durante 6 horas a 103°C, y calcinándolo durante la noche a 482°C, impregnando con una cantidad de solución acuosa de nitrato de níquel suficiente para proporcionar un contenido de níquel del 4,0% en peso, secando el compuesto durante 2 días a 103°C, y calcinándolo durante 1 hora a 482°C.

316458



Antes de usarlos, ambos catalizadores se redujeron y sulfuraron por calentamiento de los mismos en hidrógeno, durante varias horas, a 299°C y presión atmosférica, aumentando la presión a 136 atm manom, y continuando el flujo de hidrógeno durante aproximadamente 1,5 horas, y pasando después sobre el catalizador un hexano normal que contenía aproximadamente 5% en peso de disulfuro de carbono, a 136 atm manom, y una velocidad espacial horaria del líquido a 2, durante de 4 a 6 horas. También se usaron ambos catalizadores durante el tiempo suficiente para que se equilibraran antes de usarlos en las experiencias hechas para experimentar la presente invención. Para todas las experiencias, la alimentación fué una mezcla 50/50 de alimentación nueva y de recirculación, y contenía 1% en peso de disulfuro de carbono.

En la siguiente tabla se exponen las condiciones de las experiencias, y los resultados obtenidos.

Tabla

Experiencia nº	1	2	3	4
20	A	B	A	B
Catalizador usado	A	B	A	B
Temperatura, °C	371	408	376	413
Presión, atm manom.	136	136	136	136
H ₂ , litros normales por litro	1320	1265	1260	1370
Gas oil, velocidad espacial horaria del líquido	0,49	0,48	0,44	0,46
N, % en peso sobre el gas oil*	0,000	0,138	0,000	0,083
Conversión por paso, % en peso	46,8	43,4	57,4	59,0
Rendimiento final, volumen de líquido por % de alimentación:				
25				
C ₅ - 154°C	34,3	17,7	38,1	20,5
154-371°C (destilado)	69,1	87,7	66,2	85,8
Destilado/gasolina	2,0	5,0	1,7	4,2
Punto de vertido del destilado, °C	-	-	-12,2	-42,8
Punto de vertido del efluente de más de 371°C, °C	-	-	+35	+10

* Añadido como trietilamina

La comparación de los datos de las experiencias 1 y 2 indica que para una conversión de aproximadamente 45% en peso,



la relación destilado/gasolina aumenta de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 5, por adición de un compuesto que contiene nitrógeno a la alimentación. Análogamente, para las experiencias 3 y 4, a una conversión de aproximadamente 58% en peso, la relación destilado/gasolina aumenta de 1,7 a 4,2 por adición de un compuesto que contiene nitrógeno a la alimentación. Así, en ambos casos se aumenta a más del doble la relación destilado/gasolina. Además, la comparación del punto de vertido del destilado, para los destilados de las experiencias 3 y 4, indica que se obtiene un destilado más conveniente cuando en la alimentación está presente el compuesto que contiene nitrógeno. Además, el efluente de más de 371°C de las experiencias 3 y 4 muestra una neta ventaja en el punto de vertido para el procedimiento controlado con nitrógeno.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 28 de septiembre de 1.964, bajo el número 399.839 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 1.- Procedimiento para hidrocraquear una alimentación hidrocarbonada que varía entre gas oil y aceite pesado de ciclo; el cual comprende las etapas de: (a) introducir una co-



rriente de dicha alimentación en una zona de hidrocraqueo;
(b) introducir H_2 en dicha zona, en cantidad comprendida entre
800 y 2135 litros por litro de alimentación; (c) incorporar
en una de las alimentaciones hidrocarbonadas de la etapa (a)
5 y el H_2 de la etapa (b) un compuesto nitrogenado en cantidad
comprendida entre 0,005 y 5,0% en peso (calculado como N) so-
bre la alimentación de la etapa (a); (d) poner la mezcla de
reacción resultante en contacto, en dicha zona, con un cata-
lizador que consta esencialmente de un soporte ácido impregna-
do con un miembro del grupo que consta de los óxidos y sulfu-
10 ros de: (1) níquel y wolframio, (2) níquel y molibdeno, y
(3) mezclas de (1) y (2), a una temperatura comprendida entre
371 y 454°C, a una presión comprendida entre 34 y 340 atm
manom., y con una velocidad de alimentación hidrocarbonada
15 comprendida entre 0,1 y 10,0, velocidad espacial horaria del
líquido; y (e) controlar la concentración de nitrógeno y la
temperatura de forma que al menos el 75% en volumen de la ali-
mentación se convierta en un destilado que tiene un intervalo
de ebullición de 154 a 371°C.

20 2.- Procedimiento según el punto 1, en el que la tempe-
ratura está comprendida entre 399 y 427°C, y la presión está
comprendida entre 68 y 204 atm manom.

3.- Procedimiento según el punto 1 o 2, en el que el
 H_2 se introduce en la zona de hidrocraqueo en cantidad compren-
25 dida entre 792 y 1760 litros normales por litro de alimentación.

4.- Procedimiento según cualquiera de los puntos pre-
cedentes, en el que la cantidad de compuesto nitrogenado está
comprendida entre 0,1 y 1,0% en peso de nitrógeno, basado en
la alimentación hidrocarbonada.

30 5.- Procedimiento según cualquiera de los puntos prece-



dentes, en el que el componente del catalizador que es activo para el hidrocraqueo está presente en una concentración, expresada como metal, comprendida entre 1,0 y 15% en peso sobre el soporte.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que la cantidad de alimentación hidrocarbonada está comprendida en el margen de velocidad espacial horaria del liquido de 0'4 y 3'0.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el que el H₂ y NH₃ se recuperan del efluente de la zona de hidrocraqueo, y se introducen en la zona, constituyendo al menos una parte de las necesidades de H₂ y compuesto nitrogenado para las etapas (b) y (c), respectivamente.

15 8.- Procedimiento para hidrocraquear una alimentación hidrocarbonada.

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 ABO 1965

Alfredo de Elzabete
[Handwritten signature]

LO/.

M. G.

316458