

316963



11

P. 30.076.-

Case 1086

11 Dec 1936

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTOS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE HIDROCRaqueo PARA CONVERTIR UN MATERIAL HIDROCARBONADO QUE CONTIENE COMPUESTOS AROMATICOS, EN PRODUCTOS HIDROCARBONADOS DE BAJO PUNTO DE EBULLICION"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un material de carga hidrocarbonado, que contiene aromáticos, en productos hidrocarbonados de menor punto de ebullición, por utilización de una reacción de craqueo catalítico efectuada en presencia de hidrógeno (llamado corrientemente "hidrocrqueo"). Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de combinación para producir hidrocarburos que hierven dentro del intervalo normal de ebullición de la gasolina a partir de hidrocarburos que hierven por encima del intervalo normal de ebullición de la gaso-

5

10

~~316962~~ 316963  
~~316962~~



lina que están contaminados por grandes cantidades de compues-  
tos nitrogenados y sulfurados, y que contienen hidrocarburos  
aromáticos polinucleares. El procedimiento de la presente in-  
vención está también particulamente adaptado a la conversión  
5 de hidrocarburos que hierven por encima del intervalo normal  
de ebullición de los destilados medios, y ofrece flexibilidad  
respecto a la calidad del producto hidrocarbonado de menor pun-  
to de ebullición, cuando pueda desearse hacer máxima la produc-  
ción de hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebulli-  
10 ción de la gasolina, o de hidrocarburos que hierven en el in-  
tervalo de ebullición de los destilados medios, o producir un  
equilibrio determinado entre los mismos.

En el hidrocrqueo, o craqueo bajo condiciones de hidro-  
gena-ción, los productos, de menor punto de ebullición, de las  
15 diversas reacciones de conversión están sustancialmente más sa-  
turados que cuando se craquea en ausencia de hidrógeno. Los  
procedimientos de hidrocrqueo se emplean más corrientemente  
para convertir una amplia variedad de carbones, alquitranes,  
aceites crudos de petróleo, aceites pesados residuales, gas oil  
20 pesados de vacío, o similares, para producir productos satura-  
dos de menor punto de ebullición, compuestos intermedios ade-  
cuados para combustibles domésticos, y fracciones mas pesadas  
de gas oil adecuadas, por ejemplo, para la producción de lubri-  
cantes. El uso de un catalizador en el hidrocrqueo permite el  
25 grado deseado de control, con lo cual se hacen más selectivas  
las reacciones de craqueo, desde el punto de vista de la pro-  
ducción de un rendimiento aumentado de producto hidrocarbona-  
do normalmente líquido, que tiene características químicas y  
físicas perfeccionadas. Además, el hidrocrqueo controlado o  
30 selectivo favorece una estabilidad mayor del catalizador, du-

316963 ~~316962~~



rante un periodo de tiempo prolongado.

El hidrocraqueo selectivo es particularmente conveniente cuando se tratan mezclas hidrocarbonadas que hierven por encima de los intervalos normales de ebullición de la gasolina y de los destilados medios, es decir, que tienen un punto de ebullición inicial de al menos aproximadamente 345°C, y un punto de ebullición final que puede ser tan alto como aproximadamente 540°C, o más. En la presente Memoria descriptiva, el término "intervalo de ebullición de la gasolina" se refiere a un intervalo de temperatura que tiene un límite superior de aproximadamente 204°C a aproximadamente 219°C; el término "intervalo de ebullición de los destilados medios" se refiere a temperaturas mayores que el intervalo de ebullición de la gasolina, pero no sustancialmente mayores de aproximadamente 345°C; por tanto, en los hidrocarburos destilados medios se incluyen los querosenos, gas oils ligeros, aceites combustibles, y similares. El hidrocraqueo selectivo de los materiales de carga que hierven por encima del intervalo de los destilados medios produce mayores rendimientos de hidrocarburos que hierven dentro de los intervalos de ebullición de la gasolina y de los destilados medios. La buena selectividad evita la descomposición excesiva de gasolina y materiales destilados medios en hidrocarburos normalmente gaseosos, y la consiguiente reducción de rendimiento de hidrocarburos líquidos valiosos. En otras palabras, el hidrocraqueo selectivo implica primordialmente la escisión de una molécula de un hidrocarburo de mayor punto de ebullición en dos moléculas de hidrocarburo normalmente líquido, que hierven dentro de los intervalos de ebullición de la gasolina y/o de los destilados medios. A la inversa, el craqueo no selectivo, además de producir grandes

316963316962



rendimientos de hidrocarburos normalmente gaseosos, que a menudo se desperdician, produce también la formación de cantidades aumentadas de coque y otro material pesado que se deposita sobre el catalizador, y hace disminuir o destruye la actividad y/o estabilidad del catalizador. Las consecuencias son la obtención de una menor eficacia del procedimiento, ciclos más cortos de tratamiento, y regeneración más frecuente del catalizador (o sustitución total del mismo con catalizador nuevo). Además, la desactivación del catalizador parece inhibir la actividad de hidrogenación del mismo, hasta el punto de que una proporción significativa de los productos que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina y de los destilados medios consiste en parafinas insaturadas, con lo que los productos no son adecuados para su utilización inmediata o para su posterior tratamiento directo por reformación catalítica.

Por utilización de las características inigualadas del procedimiento de hidrocrqueo selectivo y compuestos catalíticos de la presente invención, un material de carga aromático, consistente enteramente en hidrocarburos que hierven por encima del intervalo de ebullición de los destilados medios, se convierte en hidrocarburos que hierven en los intervalos de ebullición de la gasolina y destilados medios, y se observa una excelente estabilidad del catalizador.

Las investigaciones han indicado además que la presencia de compuestos que contienen nitrógeno en el material de carga, independientemente del intervalo exacto de ebullición del mismo, produce una desactivación relativamente rápida del componente metálico activo del catalizador, así como del material vehículo sólido que sirve como componente de acción ácida en el hidrocrqueo. Entre los compuestos nitrogenados que

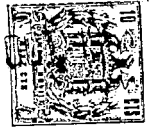
316963

~~316962~~



5 presentan este efecto perjudicial se incluyen los compuestos que contienen nitrógeno tanto orgánico como inorgánicos; compuestos nitro alifáticos y nitro arílicos, tales como nitrometano, dinitrometano y nitrobenzenos; aminas alifáticas y arílicas primarias, secundarias y terciarias; compuestos de amonio; y compuestos nitrogenados orgánicos heterocíclicos, tales como piridina, carbazol, pirrol y derivados de los mismos, quinolina, y similares. Se ha hallado también que los efectos adversos de los compuestos nitrogenados son significativamente más perjudiciales que los causados por compuestos sulfurados. Además, la desactivación no es un simple fenómeno reversible que se pueda rectificar fácilmente, por ejemplo calentando el catalizador en una atmósfera adecuada, para descomponer los complejos que contienen nitrógeno o para superar los efectos adversos causados por los compuestos sulfurados. Se ha sugerido el tratamiento previo de hidrorrefinación para el fin de eliminar los compuestos nitrogenados y sulfurados.

15 Sin embargo, estas técnicas han resultado inadecuadas para el funcionamiento satisfactorio del hidrocraqueo. Se ha descubierto que además de las dificultades debidas a los compuestos nitrogenados, el procedimiento de hidrocraqueo está afectado adversamente por la inclusión de productos aromáticos mono- y polinucleares, de alto punto de ebullición, en el material de carga para hidrocraqueo "previamente tratado". Entre estos hidrocarburos aromáticos perjudiciales se incluyen los hidrocarburos aromáticos mononucleares alcohol- y aril-sustituídos, de alto punto de ebullición; naftaleno y sus diversos derivados, tales como ácido naftiónico, naftoquinona, etc; antraceno, pireno, trifenileno, criseno, perileno, naftaceno, y una amplia variedad de compuestos aromáticos polinucleares alcohol-susti-



tuidos. Al menos una parte de estos compuestos parece quedar sin afectar por el procedimiento de tratamiento previo usado para eliminar los compuestos nitrogenados y sulfurados. Los efectos perjudiciales de los compuestos aromáticos son esencialmente de dos tipos: 1) ciertos productos aromáticos de anillos condensados parecen ser absorbidos sobre la superficie del catalizador ácido, protegiendo así activamente del material que se está tratando a dicha superficie; 2) la hidrogenación de compuestos aromáticos es extremadamente exotérmica, y conduce a un grado prematuro de hidrocraqueo, elevando la temperatura a un nivel aún mayor, y tendiendo a provocar el "embalamiento" de la temperatura, que provoca la producción de grandes cantidades de hidrocarburos parafínicos ligeros.

Por tanto, un objeto primordial de la presente invención es proporcionar un procedimiento de hidrocraqueo catalítico, el cual produce rendimientos sustancialmente mayores de hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de los destilados medios, a partir de materiales de carga de petróleo que hierven por encima del intervalo de ebullición de los destilados medios, los cuales pueden contener cantidades excesivas de compuestos nitrogenados y sulfurados, y pueden contener también cantidades perjudiciales de hidrocarburos aromáticos mono- y polinucleares. La presente invención posee una flexibilidad excelente, en cuanto que produce grandes rendimientos de hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina, al tiempo que simultáneamente hace máxima (o mínima, cuando se desee) la cantidad de hidrocarburos destilados medios. Además, el procedimiento de la presente invención puede efectuar la producción simultánea de gasolina, fracciones de queroseno adecuadas como componentes para mezcla

31696 ~~3316962~~



de combustibles para motores de propulsión a chorro, y fracciones de hidrocarburos destilados medios, todos los cuales están sustancialmente exentos totalmente de compuestos sulfurados y nitrogenados.

5                   Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para convertir un material hidrocarbonado, que contiene compuestos aromáticos, en productos hidrocarbonados de punto de ebullición inferior, el cual comprende: hacer reaccionar dicho material hidrocarbonado con hidrógeno, bajo condiciones de hidrogenación, entre las que se incluyen una temperatura comprendida entre 150 y 345°C, y en contacto con un catalizador no ácido de hidrogenación, que comprende un componente metálico del grupo del platino, un óxido inorgánico no silíceo y al menos un componente del grupo que consta de  
10                   metales alcalinos y metales alcalinotérreos, hidrogenando así los compuestos aromáticos; someter después la totalidad del efluente de la reacción de hidrogenación a contacto con hidrógeno, bajo condiciones de hidrocrqueo entre las que se incluye una temperatura comprendida entre aproximadamente 204  
15                   y aproximadamente 510°C, y en presencia de un catalizador ácido para hidrocrqueo, que comprende como vehículo un óxido refractario que tiene actividad de craqueo, y al menos un componente del grupo consistente en metales de los Grupos VI-B y VIII de la tabla periódica, y compuestos de los mismos; y  
20                   recuperar el producto hidrocrqueado.

                  Según los aspectos preferidos de la presente invención, entre las condiciones de hidrogenación se incluye preferiblemente una temperatura máxima del catalizador menor de aproximadamente 345°C, y seleccionada para hidrogenar compuestos aromáticos; el efluente de la reacción de hidrogenación se hace  
30

316963 316962

230



reaccionar bajo condiciones de hidrocrqueo, y en contacto  
con un catalizador ácido para hidrocrqueo; el efluente de  
la reacción de hidrocrqueo se separa, para proporcionar una  
fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición ini-  
5 cial de al menos aproximadamente 204°C, y al menos una parte  
de dicha fracción se recircula a la reacción de hidrocrqueo.  
Las reacciones de hidrogenación e hidrocrqueo se efectúan en  
zonas de reacción independientes, que pueden estar en reci-  
pientes o cámaras independientes, o en partes independientes  
10 de una cámara única.

Según otras características preferidas de la presente  
invención, la carga hidrocarbonada se introduce, bajo condi-  
ciones de hidrogenación, y en mezcla con hidrógeno, en una cá-  
mara de reacción que contiene una zona superior de un catali-  
15 zador de hidrogenación no silíceo, sustancialmente no ácido,  
y una zona inferior independiente con un catalizador ácido pa-  
ra hidrocrqueo, incluyéndose entre dichas condiciones de hi-  
drogenación una temperatura de al menos aproximadamente 150°C,  
y seleccionada para proporcionar una temperatura máxima del  
20 catalizador menor de aproximadamente 345°C y para hidrogenar  
compuestos aromáticos; el efluente de dicha zona superior, de  
contenido de aromáticos muy reducido, se introduce en dicha zo-  
na inferior, y se hace reaccionar bajo condiciones de hidro-  
crqueo, entre las que se incluye una temperatura comprendida  
25 entre aproximadamente 204 y aproximadamente 510°C, y en contac-  
to con dicho catalizador ácido para hidrocrqueo; se separa del  
efluente de la cámara de reacción una fracción hidrocarbonada  
que tiene un punto de ebullición inicial de al menos aproxima-  
damente 204°C, y al menos una parte de dicha fracción se intro-  
duce en dicha cámara de reacción por un punto intermedio entre  
30

316963 316962



dichas zonas superior e inferior.

Cuando el material de carga que se ha de someter a hidrocraqueo contiene (además de hidrocarburos aromáticos) más de aproximadamente 10 ppm de nitrógeno, se prefiere tratar previamente la carga con hidrógeno, bajo condiciones de hidrorrefinación seleccionadas para convertir los compuestos nitrogenados en amoniaco, y en contacto con un catalizador insensible al nitrógeno. El efluente resultante, producto de la reacción de hidrorrefinación, se separa en una fase que contiene amoniaco y una corriente de hidrocarburo líquido sustancialmente exento de nitrógeno, que se somete a las reacciones de hidrogenación e hidrocraqueo. Se puede usar cualquier tratamiento de hidrorrefinación adecuado, que sea capaz de eliminar sustancialmente el nitrógeno presente en exceso de 10 ppm aproximadamente. Entre las condiciones típicas de hidrorrefinación se incluirá una temperatura comprendida entre aproximadamente 315 y aproximadamente 455°C, y el uso de un catalizador insensible al nitrógeno, que comprende, por ejemplo, molibdeno y de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 6,0% en peso de un componente metálico del grupo del hierro.

A veces es preferible separar del efluente de hidrocraqueo una fracción de mayor punto de ebullición, para devolverlo a la reacción de hidrocraqueo. Por ejemplo, dicho efluente se puede dividir en una primera fracción que hierva en el intervalo de ebullición de la gasolina, y que tenga un punto de ebullición final de aproximadamente 204 a aproximadamente 219°C, una segunda fracción que tenga un punto de ebullición final de aproximadamente 345°C, y una tercera fracción que tenga un punto de ebullición final de al menos aproximadamente 345°C, devolviéndose a la cámara de reacción al menos una parte de la

316963316962



última.

La presente invención abarca un procedimiento para producir hidrocarburos que hierven a temperaturas comprendidas en los intervalos de ebullición de la gasolina y de los destilados medios, a partir de hidrocarburos que hierven a temperaturas mayores que los intervalos de ebullición de la gasolina y de los destilados medios. Por tanto, la presente invención se puede aplicar, en general, al tratamiento de materiales de alimentación derivados del petróleo, de los intervalos de ebullición de los destilados medios, y superiores. Por tanto, entre los materiales de carga adecuados se incluyen las fracciones de destilados hidrocarbonados de punto de ebullición relativamente alto, tales como fracciones de gas oil, materiales de aceite lubricante y aceite blanco; materiales de ciclo, aceites de suspensión, materiales de aceite negro, las diversas colas de alto punto de ebullición, recuperadas en los fraccionadores que acompañan generalmente a las operaciones de craqueo catalítico, y denominadas material de recirculación pesado; materiales de aceite combustible, aceites de petróleo crudo, aceites crudos reducidos y/o estabilizados o descabezados, y otros hidrocarburos cuyo valor comercial está depreciado, debido a sus altos puntos de ebullición y/o a contaminantes tales como compuestos nitrogenados y sulfurados, y residuos asfálticos y otros residuos hidrocarbonados pesados. Por tanto, entre los materiales de carga típicos se incluirían el gas oil de vacío, o el material de recirculación que hierve entre aproximadamente 345 y aproximadamente 595°C o más; aceites ligeros de ciclo que hierven completamente dentro del intervalo de ebullición de los destilados medios o del aceite combustible; o gas oils de vacío que tienen un intervalo de ebullición

316963

~~316962~~



ción comprendido entre aproximadamente 315 y aproximadamente 510°C. Por tanto, se entiende que la presente invención no se limita al uso de una mezcla hidrocarbonada concreta como material de carga, aunque es especialmente adaptable para tratar hidrocarburos que hierven a temperaturas mayores que el intervalo de ebullición de los destilados medios.

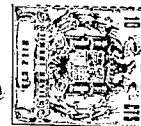
Los medios concretos seleccionados para eliminar la influencia contaminante de los compuestos nitrogenados y sulfurados no son una característica esencial de la presente invención, aunque se prefiere la utilización de una zona de reacción eficaz del nitrógeno hasta un nivel menor de aproximadamente 10,0 ppm, y preferiblemente menor de aproximadamente 2,0 ppm.

La presente invención se puede entender con más claridad por referencia al dibujo adjunto, que ilustra una realización concreta de la misma. En el dibujo se han eliminado, o reducido mucho en número, diversas válvulas de flujo, válvulas de control, refrigerantes, condensadores, condensadores de reflujo de cabezas, bombas, compresores, y similares, ya que no son esenciales para la completa comprensión del presente procedimiento.

Haciendo ahora referencia al dibujo, el material hidrocarbonado de carga, por ejemplo un gas oil pesado de vacío que tiene un punto de ebullición inicial de aproximadamente 345°C y un punto de ebullición final de aproximadamente 595°C, contaminado con una cantidad sustancial de compuestos nitrogenados, por ejemplo del orden de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 8000 ppm, y compuestos sulfurados en cantidad de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 8,0% en peso, entra en el procedimiento por la tubería 1, se mezcla con hidrógeno de

316963

~~316962~~

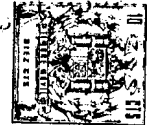


nueva aportación procedente de la tubería 2, pasando la mezcla por la tubería 3 al calentador 4. El hidrógeno está presente en la mezcla en cantidad de aproximadamente 178 a aproximadamente 1780 litros normales por litro de hidrocarburo, y preferiblemente de aproximadamente 535 a aproximadamente 1420 litros normales por litro. El calentador 4 eleva la temperatura de la mezcla a un nivel comprendido entre aproximadamente 260 y aproximadamente 427°C, estando preferiblemente la máxima temperatura del catalizador dentro de la zona 6 de hidrorrefinación comprendida entre aproximadamente 315 y aproximadamente 455°C. La zona de hidrorrefinación 6 se mantendrá a una presión comprendida entre aproximadamente 6,8 y aproximadamente 204 atm. manom., y preferiblemente a un nivel intermedio de aproximadamente 68 a aproximadamente 136 atm. manom. La velocidad espacial horaria de líquido (definida como los volúmenes de hidrocarburo líquido cargado por hora, por volumen de catalizador presente en la zona de reacción) estará comprendida entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 10,0, y preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5,0. Las condiciones exactas de operación dependerán en gran medida del grado necesario de eliminación de compuestos nitrogenados y sulfurados, además de la hidrogenación de hidrocarburos olefínicos contenidos en el material hidrocarbonado de carga.

El efluente total de producto de reacción procedente de la zona 6 de hidrorrefinación se introduce por la tubería 7 en un separador 8 que trabaja a esencialmente la misma presión reinante en la zona 6 de hidrorrefinación, pero a una temperatura menor, comprendida aproximadamente entre 16 y 50°C. La fase gaseosa separada, que se retira del separador 8 por la tu-

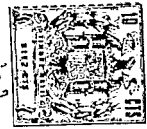
316963

~~316962~~



bería 33, contendrá sulfuro de hidrógeno, hidrógeno y cualquier hidrocarburo parafínico ligero (metano, etano y propano) resultante del pequeño grado de craqueo que tiene lugar en la zona 6. La parte hidrocarbonada normalmente líquida del efluente de la zona de hidrorrefinación, que sale del separador 8 por la tubería 9, está sustancialmente exenta de nitrógeno, conteniendo menos de aproximadamente 10 ppm de compuestos nitrogenados, calculado como nitrógeno elemental, y preferiblemente menos de 2,0 ppm. Sin embargo, esta fracción contiene una cantidad significativa de aromáticos mono- y particularmente polinucleares, que se han de eliminar y/o reducir mucho su concentración, con el fin de efectuar un procedimiento eficaz y aceptable de hidrocrqueo.

Después de haberse mezclado con hidrógeno adicional procedente de la tubería 11, e hidrógeno de recirculación procedente de la tubería 19, los hidrocarburos normalmente líquidos de la tubería 9, se introducen en el calentador 10, donde se eleva su temperatura a un nivel mayor de 150°C. La mezcla de hidrógeno/hidrocarburo que entra en el calentador 10 es tal que la relación molar entre hidrógeno y núcleos aromáticos es mayor de aproximadamente 4:1. La mezcla de hidrógeno e hidrocarburos que contienen productos aromáticos se calienta en tal grado que la máxima temperatura de catalizador existente en la zona 14 de hidrogenación es menor de aproximadamente 345°C. Así, según la cantidad de hidrocarburos aromáticos, la temperatura a que se calienta la mezcla de la tubería 9 estará comprendida entre aproximadamente 150 y aproximadamente 315°C. La mezcla se introduce por la tubería 12 a la zona de hidrogenación 14, mantenida a una presión de aproximadamente 20 a aproximadamente 204 atm manom., estando comprendida la velocidad espacial horaria de líquido entre aproxima-



damente 1,0 y aproximadamente 5,0. El catalizador de hidrogenación dispuesto en la zona 14 de hidrogenación puede comprender un componente metálico del grupo del platino, un material vehículo no silíceo ni ácido, y al menos un componente metálico seleccionado del grupo que consta de metales alcalinos y alcalinotérreos. La función primordial del catalizador en la zona 14 de hidrogenación consiste en saturar cualquier aromático mono- y polinuclear que quede en el material hidrocarbonado "previamente tratado", después del tratamiento en la zona 6 de hidrorrefinación. En la zona 14 de hidrogenación se puede producir una cantidad relativamente insignificante de hidrocarburos parafínicos ligeros, como resultado de la desalcoholación de al menos una parte de los compuestos aromáticos alcohol-sustituídos.

Como se ha indicado, la zona 15 de hidrocraqueo se mantiene dentro de la cámara de reacción, claramente separada de la zona 14 de hidrogenación, pasando inmediatamente el efluente total de la última en contacto con el catalizador de hidrocraqueo dispuesto en la zona inferior. Evidentemente, la zona 15 de hidrocraqueo se mantendrá bajo esencialmente la misma presión a que se someta la zona 14 de hidrogenación. La velocidad espacial horaria de líquido en la zona 15 de hidrocraqueo estará comprendida entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 15,0, estando comprendida la cantidad de hidrógeno entre aproximadamente 178 y aproximadamente 1420 litros por litro de hidrocarburo. El efluente de la zona de hidrocraqueo se introduce por la tubería 17 en un separador 18, del cual se retira por la tubería 22 la parte hidrocarbonada normalmente líquida. Una fase gaseosa rica en hidrógeno, que contiene una cantidad relativamente pequeña de metano, etano y propano, se retira del se-

316963

~~316962~~

23



5 parador 18 por la tubería 19, en la que se recircula para combinarla con el efluente líquido hidrorrefinado de la tubería 9. Con el fin de mantener el control sobre la presión de funcionamiento a que se somete la cámara de reacción, que comprende la zona 14 superior de hidrogenación y la zona 15 inferior de hidrocraqueo, al menos una parte de la fase gaseosa de la tubería 19 se expulsa del sistema a la atmósfera, por la tubería 20 que contiene una válvula 21 de control de presión. El hecho de retirar del sistema esta fase gaseosa evita también

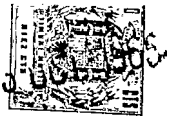
10 la acumulación continuada de hidrocarburos parafínicos ligeros, que afectarían de modo adverso a la concentración del hidrógeno que pasa por las zonas de hidrogenación e hidrocraqueo, y que también hace aumentar de modo adverso la velocidad espacial en las mismas.

15 Por la tubería 22 se retira del separador 18 un producto hidrocarbonado normalmente líquido, que se introduce en el fraccionador 23, en un punto justamente por encima del orificio central 27. El fraccionador 23 funciona de forma que proporcione la separación deseada del efluente total de producto

20 hidrocraqueado líquido. Por ejemplo, los hidrocarburos ligeros tales como butanos y pentanos se separan por el extremo más superior del fraccionador 23, por la tubería 24. Por la tubería 25, desde un punto justamente por encima del orificio central 25, se separan los restantes hidrocarburos que hierven en el

25 intervalo de ebullición de la gasolina (que tienen un punto de ebullición final de aproximadamente 204 a aproximadamente 219°C). Cuando se desea la producción de hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de los destilados medios (que tienen un intervalo de ebullición comprendido entre aproximadamente

30 204 o 219°C y aproximadamente 345°C), éstos se retiran



por la tubería 28, que contiene una válvula 29. La parte del  
efluente de producto hidrocraqueado que hierve por encima del  
intervalo de ebullición de los destilados medios, o a una tem-  
peratura mayor de aproximadamente 345°C, se retira del fraccio-  
nador 23 por la tubería 3, y se introduce, bien en la cámara  
5 de reacción, por la tubería 16, que contiene una válvula 31,  
y en un punto intermedio entre la zona 14 de hidrogenación y  
la zona 15 de hidrocraqueo, o bien por la tubería 13, que con-  
tiene una válvula 32, para que se combine con el efluente de  
10 producto hidrorrefinado y el hidrogeno presentes en la tubería  
12. Cuando se desee, y primordialmente con el fin de control  
del funcionamiento, al menos una parte del efluente de producto  
hidrocraqueado que hierve por encima de 345°C se puede hacer  
pasar por la parte de la tubería 3 que contiene la válvula 30,  
15 para que se combine con el material de carga hidrocarbonado,  
de nueva aportación, que entra en el sistema por la tubería 1.  
En la forma de funcionamiento preferida, el material retirado  
del fraccionador 23 por la tubería 3 se hace pasar por la tu-  
bería 16 y se introduce en la cámara de reacción, por un punto  
20 intermedio entre las zonas de hidrogenación y de hidrocraqueo,  
estando las válvulas 30 y 32 en posición cerrada. De esta forma  
se recirculan los productos más pesados (que hierven a más de  
aproximadamente 345°C), pero sin necesidad de tratamientos adi-  
cionales a través de la zona de hidrogenación, con dilución  
25 de la alimentación nueva y aumento de la velocidad espacial  
a través de dicha zona. Es decir, la alimentación nueva, que es  
el efluente de aproducto hidrorrefinado, pasa a través de tanto  
la zona 14 de hidrogenación como de la zona 15 de hidrocraqueo,  
mientras que el material de recirculación se introduce direc-  
30 tamente en la zona 15 de hidrocraqueo. El funcionamiento de la

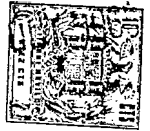
316963 ~~316962~~



forma descrita evita que tenga lugar un aumento rápido de la temperatura (lo cual sucedería si las reacciones de hidrocraqueo se efectuasen en presencia de compuestos aromáticos), además de eliminar sustancialmente el peligro de una desactivación localizada del catalizador, debida a las temperaturas extremadamente altas, y de excesiva producción de hidrocarburos parafínicos ligeros. La disposición particular de las zonas de hidrogenación e hidrocraqueo dentro de la cámara de reacción, y las condiciones de funcionamiento a que se someten, tienen la ventaja adicional de eliminar calentadores, condensadores, refrigerantes, y otro equipo de tratamiento.

Se pueden hacer muchas modificaciones de la realización ilustrada. Por ejemplo, se puede inyectar agua en la tubería 7, para efectuar la separación de amoniaco en una fase acuosa, o se puede introducir todo el efluente de la zona de hidrorrefinación en una zona de separación adecuada, en contracorriente respecto a un absorbente líquido, con lo que se eliminan eficazmente de aquél el amoniaco, sulfuro de hidrógeno y diversos componentes gaseosos distintos del hidrógeno. Se puede usar cualquier catalizador adecuado para la reacción de hidrorrefinación, con tal de que dicho catalizador no sea sensible a la presencia de nitrógeno o azufre. Se conocen muchos de tales catalizadores, que generalmente comprenden cantidades relativamente grandes de molibdeno, calculado como tal elemento, compuesto con un material portador adecuado tal como alúmina. Se usan frecuentemente metales adicionales, por ejemplo cromo, wolframio, hierro, cobalto, níquel, y mezclas de dos o más, o de compuestos de los mismos. El compuesto catalítico puede comprender de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 45,0% en peso de molibdeno, y se emplea un material portador que sea predominantemente alú-

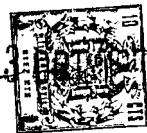
316963 ~~316962~~ 43



mina. Se han conseguido resultados aceptables utilizando un material portador consistente en 88,0% en peso de alúmina y 12,0% en peso de sílice. En muchos casos, el catalizador de hidrorrefinación puede contener de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10,0% en peso de un componente metálico del grupo del hierro. Así, el catalizador utilizado en la zona de reacción de hidrorrefinación comprende preferiblemente de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 25,0% en peso de molibdeno, y de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 6,0% en peso de níquel compuesto con alúmina; por ejemplo, 6,0% en peso de molibdeno, 1,5% en peso de níquel y 0,25% en peso de cobalto compuesto con un portador de alúmina/sílice que contiene de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 12,0% de sílice. Un catalizador alternativo contiene 1,1% en peso de cobalto y 5,6% en peso de molibdeno, en un material portador consistente esencialmente en 100% en peso de alúmina. El compuesto catalítico usado en la zona de reacción de hidrorrefinación se puede fabricar según cualquiera de los métodos conocidos.

El compuesto catalítico concreto empleado en la zona de hidrogenación del procedimiento se caracteriza por no ser ácido, y, por tanto, preferiblemente no es síliceo. El material portador no ácido y no silíceo, de óxido inorgánico refractario, se compone preferiblemente con un componente metálico del grupo del platino, y un componente metálico alcalino y/o alcalinoterreo. Se entiende que el metal del grupo del platino y/o otro componente metálico pueden estar presentes como tal elemento, o como compuesto químico, o en asociación física con los otros componentes catalíticos. El componente metálico del grupo del platino puede ser platino, paladio, rutenio, rodio o iridio, y preferiblemente es platino y/o paladio. En general, el componente del

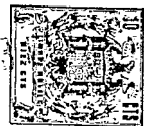
316963 ~~316962~~ 2



grupo del platino se utilizará en concentración comprendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5,0% en peso sobre el catalizador final. Los catalizadores muy adecuados pueden contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,0% en peso del metal. El componente metálico alcalino y/o alcalinotérreo, tal como cesio, litio, rubidio, sodio, calcio, magnesio y/o estroncio, se empleará en concentración de no más de aproximadamente 5,0% en peso sobre el catalizador. Con el fin de conseguir un equilibrio adecuado entre la inhibición de la existencia de reacciones secundarias y el hecho de comunicar el grado deseado de estabilidad al catalizador que contiene metal del grupo del platino, se prefiere emplear los metales alcalino y alcalinotérreo en concentraciones significativamente menores del orden de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,7, en peso, calculado como tal elemento.

El catalizador de hidrogenación, que comprende, por ejemplo, platino, litio y alúmina, se puede preparar de cualquier forma adecuada. La alúmina se puede preparar por cualquiera de los métodos usuales. El metal del grupo del platino se puede añadir por un método usual de impregnación, usando, por ejemplo, un compuesto soluble en agua de platino y/o paladio. El metal alcalino o alcalinotérreo se añade como solución acuosa de una sal adecuada de los mismos, soluble en agua, y que, por tanto, puede comprender un cloruro, sulfato, nitrato, etc, de litio, sodio, calcio, rubidio, magnesio, estroncio y/o cesio. Generalmente es aconsejable introducir el componente metálico del grupo del platino en una etapa tardía de la preparación del catalizador, con el fin de que este componente, más caro, no se pierda en el posterior tratamiento, o en los tratamientos de lavado y purificación. Una vez compuestos todos los componentes,

316963 ~~316962~~



el catalizador se seca a una temperatura de aproximadamente 95°C, durante aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas. Se han de evitar los secados rápidos, ya que un resquebrajamiento repentino de gas hará que se rompan las partículas de catalizador, o que resulten dañadas de otras formas. Después del  
5 secado, el catalizador se calcina a de aproximadamente 425 a aproximadamente 595°C, durante de aproximadamente 2 a 12 horas, y al aire.

La hidrogenación de los compuestos aromáticos mono- y polinucleares se efectuará a una temperatura mayor que aproximadamente 150°C, y seleccionada de forma que la máxima temperatura del catalizador no sea mayor de aproximadamente 345°C. La temperatura exacta dependerá de la cantidad de compuestos aromáticos a hidrogenar. El nitrógeno suministrado a las zonas  
15 de hidrogenación e hidrocrqueo debe ser, desde luego, el suficiente para efectuar ambas reacciones. Es decir, el hidrógeno estará presente en cantidad comprendida entre aproximadamente 178 y aproximadamente 1420 litros normales por litro de hidrocarburo líquido introducido en la cámara de reacción, por  
20 encima del necesario para hidrogenar los compuestos aromáticos. La hidrogenación de los compuestos aromáticos requiere generalmente que el hidrógeno esté presente en cantidad mayor de una relación molar de 4:1 respecto a los núcleos aromáticos.

Los compuestos catalíticos que comprenden al menos un  
25 componente metálico seleccionado de los grupos VI-A y VIII de la tabla periódica, y un compuesto de sílice y de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 90,0% en peso de alúmina, constituyen catalizadores de hidrocrqueo para su uso en la zona de hidrocrqueo del procedimiento de la presente invención. Tales  
30 catalizadores tienen una actividad relativamente grande, respec-

316963 ~~316962~~



to a la conversión de hidrocarburos que hierven en y por encima del intervalo de ebullición de los destilados medios, para obtener productos que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina. Además, cuando el material de carga hierve casi  
5 completamente por encima del intervalo de ebullición de los destilados medios (345°C), tales catalizadores se adaptan fácilmente por sí mismos a la producción de tanto hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de los destilados medios, como de hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición  
10 de la gasolina.

El material portador producido sintéticamente, para el catalizador de hidrocraqueo, se puede preparar de cualquier forma adecuada. Además, las partículas de portador se pueden usar en cualquier forma que se desee, tal como en esferas, píldoras,  
15 pellas, tortas, formas extruídas, polvo, gránulos, briquetas, o similares, siendo las esferas una forma particularmente preferida. Por ejemplo, las esferas de alúmina se pueden fabricar continuamente por el método conocido de introducir gotas de un hidrosol que contiene alúmina en un baño de aceite mantenido  
20 a temperatura alta. Como alternativa, la alúmina se puede precipitar de forma usual. Análogamente, se puede preparar sílice de forma adecuada, por ejemplo mezclando vidrio soluble y un ácido mineral, para precipitar un hidrogel que contiene sílice, y que luego se lava y seca de la forma usual. Cuando sea ventajoso preparar el catalizador como partículas de tamaño y forma  
25 uniformes, ésto se puede realizar fácilmente moliendo la torta de óxido metálico, precipitada y parcialmente seca, con un lubricante adecuado tal como ácido esteárico, resina, grafito, polialcohol vinílico, etc, y dando después forma a las partículas, en cualquier aparato adecuado de granulación o extru-  
30



sión.

El material portador del catalizador de hidrocrqueo comprende preferiblemente al menos dos óxidos inorgánicos refractarios, preferiblemente alúmina y sílice, y se puede preparar  
5 por métodos usuales, independientes, sucesivos, o de coprecipitación.

El componente o componentes de metal activo del catalizador de hidrocrqueo se componen con el material portador de acción ácida. Los componentes metálicos se emplean generalmente  
10 en cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20,0% en peso sobre el catalizador total. El catalizador comprende al menos un componente metálico seleccionado de los metales de los grupos VI-A y VIII de la tabla periódica, incluyendo, por tanto, platino, paladio, níquel, hierro, cobalto, molibdeno, wolframio, cromo, rutenio, rodio, iridio, y osmio. El metal se puede  
15 incorporar de cualquier forma adecuada en el material portador para craqueo, de acción ácida, por ejemplo mediante las técnicas usuales de impregnación usando soluciones de compuestos de los metales deseados, tales como cloruro de platino, nitrato de níquel, ácido molíbdico, ácido cloroplatínico y similares.  
20 El compuesto catalítico, una vez presentes todos los componentes, se seca durante aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas o más, y luego se oxida en atmósfera oxidante, tal como aire, a temperatura elevada de aproximadamente 590 a aproximadamente  
25 925°C, y durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 horas o más. A veces es conviene reducir el catalizador en presencia de hidrógeno, durante de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 hora, a de aproximadamente 370 a aproximadamente 590°C. Cuando se desée, el catalizador se puede reducir in situ.

30 Como se ha dicho antes, se prefiere que el catalizador de

316963316962



hidrocraqueo comprenda al menos dos óxidos inorgánicos refrac-  
tarios, y preferiblemente alúmina y sílice. Cuando se emplean  
sílice y alúmina, la última estará presente en cantidad compren-  
dida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 90% en peso. Se  
5 han conseguido excelentes resultados usando compuestos que con-  
tienen 88, 75, 63 y 12% en peso de sílice, siendo alúmina el res-  
to. Los componentes metálicos activos estarán en cantidades com-  
prendidas entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20,0% en  
peso sobre el catalizador total. El metal del grupo VI-A (cromo,  
10 molibdeno o wolframio) está presente generalmente en cantidades  
comprendidas entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20,0%  
en peso sobre el catalizador. Los metales del grupo VIII están  
presentes en cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente  
10,0% en peso sobre el catalizador total. El metal del subgru-  
15 po del hierro (hierro, cobalto o níquel) se usará en cantidad  
de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10,0% en peso, y pre-  
feriblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 6,0%, mien-  
tras que el metal del grupo del platino está presente en canti-  
dad comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5,0%  
20 en peso sobre el catalizador total. Cuando el catalizador con-  
tiene metales tanto del grupo VI-A como del grupos VIII, la re-  
lación molar del último respecto al primero estará comprendida  
entre aproximadamente 0,05:1 y aproximadamente 5,0:1. Entre las  
combinaciones adecuadas, de componentes metálicos activos se in-  
25 cluyen las siguientes:

6,0% Ni -- 0,2% Mo

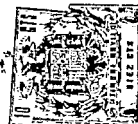
1,8% Ni -- 16,0% mO

6,0% Ni -- 0,4% Po

6,0% Ni -- 0,2% Pt

30 6,0% Ni -- 0,2% Fe

316963 ~~316962~~



0,4% Pt

6,0% Ni -- 12,0% mO

5 En muchos casos, particularmente cuando se usa un metal del grupo del platino, será conveniente incluir un componente halógeno, generalmente cloro y/o fluor, para comunicar una función de acción ácida adicional al catalizador de hidrocraqueo. Es adecuada una concentración de halógeno de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 8,0% en peso, calculado como tal elemento, y el componente halógeno se puede componer con los catalizadores de cualquier manera adecuada.

10

Se entiende que la presente invención no está restringida al uso de un catalizador concreto que tenga una concentración concreta de componentes, ni a un medio concreto para fabricar el catalizador, ni a condiciones específicas de trabajo distintas de las antes expuestas. Además, la utilización de cualquiera de los compuestos catalíticos antes mencionados, bajo un conjunto determinado de condiciones de funcionamiento dentro de los límites mencionados, no produce necesariamente resultados equivalentes a los conseguidos haciendo uso de otros de dichos compuestos catalíticos, empleados bajo otras condiciones dentro de dichos límites. La naturaleza exacta del catalizador empleado, y las condiciones exactas de funcionamiento en las diversas zonas de reacción, dependen, al menos en parte, de las características físicas y/o químicas de la fracción hidrocarbonada de alto punto de ebullición que se esté tratando. Además, las condiciones de funcionamiento pueden depender en parte de la calidad y cantidad del producto hidrocarbonado normalmente líquido, deseado como resultado final. Mediante el presente procedimiento se producen rendimientos de gasolina y destilados medicos, a partir de materiales de carga hidrocarbonados que nierven por encima de los intervalos de ebullición normales de la gasolina y

15

20

25

30

316963

~~316962~~



destilados medios, mayores que los que hasta ahora han sido  
posibles. Además, tales conversiones de prolongan ahora duran-  
te un periodo de tiempo mayor, debido a la estabilidad perfec-  
cionada que se ha comunicado a los diversos compuestos catalí-  
5 ticos, como resultado de la descontaminación del material de  
carga, como se ha descrito antes. Aún más, con la presente in-  
vención se permite un cierto grado de flexibilidad, con el re-  
sultado de que se pueden producir subsiguientemente mayores con-  
centraciones de hidrocarburos que hierven en el intervalo de la  
10 gasolina, a partir de los hidrocarburos destilados medios conte-  
nidos en el efluente de producto, por recirculación de los mis-  
mos a la zona de reacción. Finalmente, el presente procedimien-  
to produce una gasolina exenta de hidrocarburos insaturados de  
cadena recta y ramificada, y que por tanto es muy adecuada como  
15 materia prima para mejorar el índice de octano por reformación  
catalítica. Aunque el procedimiento de la presente invención y  
las condiciones en el utilizadas son tales que las vidas efi-  
caces de los catalizadores se prolongan durante un periodo ex-  
tenso de tiempo, puede ser eventualmente conveniente la regene-  
20 ración del catalizador, debido al deterioro natural de los com-  
ponentes metálicos catalíticamente activos del mismo. En tal ca-  
so, los compuestos se pueden regenerar por medios usuales, que  
implican el calentamiento con un gas que contenga oxígeno libre,  
a temperaturas elevadas, para eliminar el coque y otros materia-  
25 les pesados, seguido, si se desea, por reducción en una atmós-  
fera de hidrógeno, restauración del contenido de halógeno que  
se haya perdido, o similares.

En la etapa de hidrocraqueo del procedimiento, general-  
mente tienen lugar grandes conversiones del material de carga en  
30 gasolina a temperaturas de aproximadamente 315 a aproximadamente

3169633~~16962~~



510°C. La conversión sustancialmente total en aceite combustible (hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de los destilados medios) tiene lugar a de aproximadamente 204 a aproximadamente 260°C. Las temperaturas de funcionamiento empleadas en la zona de hidrocraqueo para conseguir un resultado particularmente conveniente, variarán con el tipo de material portador empleado, con el carácter del material de carga, y con la cantidad residual de compuestos aromáticos polinucleares en el mismo. Además, la temperatura exacta dependerá de, y se puede correlacionar con, la velocidad espacial horaria de líquido, así como con la vida instantánea corriente del catalizador. Las temperaturas de funcionamiento, en términos generales comprendidas entre aproximadamente 204 y aproximadamente 510°C, variarán preferiblemente entre aproximadamente 260 y aproximadamente 425°C. Aunque la temperatura y velocidad espacial son factores importantes que afectan al grado de conversión en productos de intervalos de ebullición convenientes, la velocidad espacial, para un nivel dado de temperatura, no afecta sustancialmente a la cantidad de gas seco producido.

Los siguientes ejemplos se exponen para ilustrar más el procedimiento de la presente invención. La carga hidrocarbonada empleada para ilustrar el procedimiento de la presente invención, y especialmente para indicar los beneficios resultantes de la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos polinucleares, antes del hidrocraqueo, fué un aceite ligero de ciclo cuyo análisis se muestra en la siguiente Tabla 1

316963

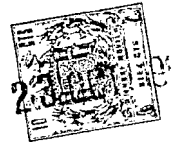
~~316962~~ 23

Tabla 1: Material de carga de aceite ligero de ciclo

		<u>Recibido</u>	<u>Hidrorrefinado</u>
	Densidad (15,6°C)	0,9065	0,8686
	Destilación ASTM, 100 ml, °C		
5	Punto de ebullición inicial	216	204
	5%	233	-
	10%	242	228
	30%	258	256
	<u>50%</u>	<u>270</u>	<u>273</u>
10	70%	287	294
	90%	315	323
	95%	328	336
	Punto de ebullición final	351	357
	Azufre, % en peso	2,21	0,0002
15	Nitrogeno, ppm	126	0,27
	Aromáticos polinucleares (ppm, como		
	antraceno	-	75

Este material de carga estaba muy contaminado con com-  
 puestos sulfurados y de nitrógeno, y por tanto no se pudo some-  
 20 ter a hidrocraqueo sin experimentar una rápida desactivación del  
 catalizador y una extremadamente baja conversión en hidrocarburo-  
 ros que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina  
 (es decir, que tienen un punto de ebullición final de 204 a apro-  
 ximadamente 219°C). Por tanto, la carga se hidrorrefinó, para  
 25 eliminar los compuestos sulfurados y nitrogenados de alto pun-  
 to de ebullición.

El catalizador empleado para la hidrorrefinación fué un  
 compuesto de 11,3% en peso de molibdeno, 4,2% en peso de níquel  
 y 0,05% en peso de cobalto, compuestos con un material portador  
 30 que comprende 88,0% en peso de alúmina y 12,0% en peso de sílice,

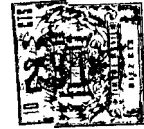


en forma de esferas de 1,6 mm. Las esferas impregnadas, después de secar y calcinar, se sulfuraron por tratamiento a aproximadamente 400°C, en atmósfera que contenía sulfuro de hidrógeno. Entre las condiciones de hidrorrefinación se incluía una  
5 velocidad espacial horaria de líquido igual a 0,5, presión de 61 atm manom., temperatura de entrada al lecho catalítico igual a 348°C (lo que produce una temperatura máxima del catalizador igual a 404°C), y el uso de 1780 litros de hidrógeno por litro de carga hidrocarbonada líquida. Se reconoce que estas condicio-  
10 nes fueron muy severas y, como se indica en la Tabla 1, efectuaron un ligero cambio del intervalo de ebullición y densidad del aceite ligero de ciclo. Sin embargo, se deseó, para fines de ilustración, producir una mezcla hidrocarbonada ultralimpia, para someterla a hidrocraqueo. Como se sigue indicando en  
15 la Tabla 1, a pesar de las condiciones severas, el producto líquido hidrorrefinado contenía aromáticos polinucleares, calculados como antraceno, en cantidad de 75 ppm.

#### Ejemplo 1

20 El antes mencionado aceite ligero de ciclo hidrorrefinado, que contenía 75 ppm de aromáticos polinucleares, se sometió a hidrocraqueo. El catalizador de hidrocraqueo estaba soportado en un material portador que contenía 75% en peso de sílice y 25% de alúmina, en forma de píldoras cilíndricas de 32 por  
25 3,2 mm. Se impregnaron 276 g de píldoras de alúmina/sílice con 240 cc de una solución acuosa que contenía 88,5 g de nitrato de níquel hexahidrato (5,0% en peso de níquel en el catalizador acabado). Después de la impregnación y secado, el catalizador se calcinó durante un periodo de 3 horas a una temperatura de  
30 704°C, en un horno vertical en el que se usaba nitrógeno seco

316963 316962

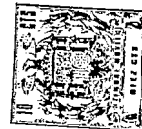


en cantidad de aproximadamente 14,2 litros/hora.

La zona de reacción de hidrocraqueo se mantuvo bajo presión de hidrógeno de aproximadamente 102 atm manom., temperatura de aproximadamente 316°C, con una velocidad espacial horaria de líquido igual a 2,0 a través del catalizador. Como se indica en la Tabla 2, después de una vida del catalizador de 16 horas a una velocidad de recirculación de hidrógeno igual a 1780 litros normales por litro de carga hidrocarbonada, la parte normalmente líquida del efluente de producto indicó una densidad igual a 0,739 (15,6°C/15,6°C), y una conversión a hidrocarburos que hierven por debajo de 204°C igual a 84,0% en volumen. Como se indica bajo el periodo "B", a pesar de un aumento de la cantidad de recirculación de hidrógeno hasta 3560 litros normales por litro, al cabo de 40 horas, o 24 horas después del periodo "A", la densidad de la parte hidrocarbonada normalmente líquida del efluente de producto fué igual a 0,848, y la conversión a hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de la gasolina había disminuído a 10,0% en volumen.

Tabla 2: Hidrocraqueo sin hidrogenación previa

20	Designación del periodo	<u>A</u>	<u>B</u>
	Condiciones de funcionamiento		
	Temperatura, °C	315	320
	Presión, atm.	102,5	102,5
	Velocidad espacial horaria de líquido	2,0	2,0
25	Recirculación de hidrógeno, litros/litro	1780	3560
	Vida del catalizador, horas totales	16	40
	Análisis del producto:		
	Densidad del líquido (15,6°C/15,6°C)	60,0	35,4
30	% destilado, en volumen, a 204°C	84,0	10,0



Ejemplo 2

El catalizador de hidrocraqueo empleado en este ejemplo consistió en 0,4% en peso de paladio compuesto con las esferas de sílice/alúmina antes descritas, pero conteniendo 1,9% en peso de fluoruro combinado, calculado como fluor elemental. El catalizador se preparó impregnando 468 g del material portador de sílice/alúmina con una solución de 26,2 g de ácido fluorhídrico (48,0% en peso de fluoruro de hidrógeno), diluida a 350 cc y mezclada con 57,5 cc de una solución de amoníaco al 28,0% en peso. Después de impregnar y secar, el catalizador se oxidó durante un periodo de 1 hora, a una temperatura de 538°C. Se impregnaron 130 g de la sílice/alúmina fluorada con 170 cc de una solución acuosa que contenía 29 cc de cloruro de paladio (que contenía 0,018 g de paladio/cc). Después de impregnar y secar, el catalizador se calcinó durante un periodo de 1 hora a una temperatura de 704°C.

El tratamiento del aceite ligero de ciclo hidrorrefinado se efectuó, a propósito, bajo condiciones de hidrocraqueo con poca severidad. Como se muestra en la siguiente Tabla 3, la velocidad espacial horaria de líquido fué igual a 4,0, en comparación con 2,0 en el ejemplo 1, y el reactor se mantuvo a una temperatura de 245°C (periodo "C") y 255°C (periodo "D"). Como lo indican los análisis obtenidos con la parte normalmente líquida del efluente de producto, el catalizador de hidrocraqueo quedó desactivado a velocidad relativamente rápida. El tanto por ciento en volumen de conversión a hidrocarburos de gasolina disminuyó de 27,0 a 11,5, con el correspondiente aumento del punto de ebullición inicial del mismo, desde 79 a 95°C. Análogamente, hubo un aumento de la densidad (15,6°C/15,6°C), desde 0,813 a 0,843.

316963 ~~316962~~ 2



Tabla 3: hidrocraqueo con poca severidad

Designación del periodo			
Condiciones de funcionamiento			
	Temperatura, °C	245	255
5	Presión, atm.	102	103
	Velocidad espacial horaria de líquido	4,0	4,0
	Recirculación de hidrógeno, litros/litro	1070	1070
	Vida del catalizador, horas	16	80
Análisis del producto:			
10	Densidad (15,6°C/15,6°C)	,813	,843
	% destilado, en volumen, a 204°C	27,0	11,5
	Punto de ebullición inicial, °C	79	96

Ejemplo 3

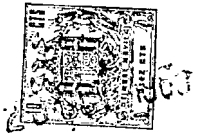
15            En este ejemplo, el aceite ligero de ciclo, hidrorrefinado, que contenía 75 ppm de aromáticos polinucleares, se sometió a hidrogenación previa, a temperaturas comprendidas entre 240 y aproximadamente 270°C, con una velocidad espacial horaria de líquido igual a 6,0, y a una presión de 102 atm. manom. El catalizador empleado fué un material portador de alúmina, no silíceo, exento de halógeno, que contenía 0,75% en peso de platino y 0,274% en peso de litio, calculado como tales elementos, preparado por impregnación simultánea de esferas de alúmina con una solución acuosa única de hidróxido de litio y ácido cloroglatínico. Las esferas impregnadas se secaron sobre un baño de agua, a aproximadamente 100°C, y luego se calcinaron durante 5 horas a aproximadamente 980°C, al aire. El análisis del aceite ligero de ciclo hidrorrefinado, previamente hidrogenado, se indica en la siguiente Tabla 4. Se observa que la concentración de aromáticos polinucleares ha disminuído de 75 a 2,8 ppm, y que ha

20

25

30

316963

~~316962~~

habido una disminución de la cantidad de nitrógeno, de 0,27 a 0,14 ppm.

TABLA 4: aceite ligero de ciclo hidrorrefinado, previamente hidrogenado

5	Densidad (15,6°C/15,6°C)	0,843
	Destilación ASTM, 100 ml, °C	
	Punto de ebullición inicial	196
	10%	221
10	30%	247
	<u>50%</u>	<u>267</u>
	70%	289
	90%	319
	Punto de ebullición final	352
15	Nitrógeno total, ppm	0,14
	Aromáticos polinucleares, ppm (antraceno)	2,8

El aceite ligero de ciclo hidrorrefinado, previamente hidrogenado, se trató sobre un catalizador de hidrocraqueo que contenía 5,0% en peso de níquel, sobre píldoras cilíndricas de sílice/alúmina, de 3,2 por 3,2 mm, a una temperatura de 327°C, presión de aproximadamente 102 atm. manom., y velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 2,0. Durante 300 horas de funcionamiento, la densidad (15,6°C/15,6°C) de la parte normalmente líquida del efluente de producto fué virtualmente constante, en 0,7881. Durante el periodo de funcionamiento de aproximadamente 300 a 312 horas, se interrumpió el flujo de material de carga previamente hidrogenado, y se utilizó como material de carga el aceite ligero de ciclo hidrorrefinado (pero no previamente hidrogenado) descrito en la anterior Tabla 1. Al

316963 ~~316962~~

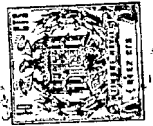


tiempo que se efectuaba el cambio de materiales de carga, la densidad del efluente de producto líquido aumentó de 0,7881 a 0,8155. De las 312 a las 330 horas de funcionamiento, la densidad aumentó de 0,8155 a 0,8346, e indicó una elevación rápida continuada. A las 330 horas de funcionamiento se elevó la temperatura a 348°C, y estuvo acompañado por la correspondiente disminución de la densidad del producto hidrocarbonado normalmente líquido, desde 0,8346 a 0,795, e indicó una disminución continuada. Desde aproximadamente 340 a aproximadamente 362 horas, manteniendo la temperatura a aproximadamente 348°C, la densidad del efluente de producto aumentó de 0,795 a 0,818, e indicó un aumento relativamente rápido.

Se efectuó una operación continua, en la que el aceite ligero de ciclo hidrorrefinado se hidrogenó previamente, usando el catalizador de platino/litio, a presión de 102 atm. manom. y velocidad espacial horaria de líquido igual a 4,0, acompañado por una cantidad de recirculación de hidrógeno igual a 1070 litros normales por litro. El efluente de producto de hidrogenación se introdujo en la zona de hidrocraqueo, que contenía un catalizador de 5,0% en peso de níquel, compuesto con un material portador de alúmina/sílice. La temperatura de entrada al lecho catalítico de hidrocraqueo se mantuvo en aproximadamente 342°C, la presión fué de 102 atm. manom., la cantidad de hidrógeno recirculado fué de 1070 litros normales por litro, y la velocidad espacial horaria de líquido fué igual a 4,0. Al cabo de unas pocas horas se hizo estable la operación, y quedó así durante un periodo de 265 horas. Durante este tiempo, se aumentó la temperatura de la zona de hidrocraqueo, para controlar la densidad del efluente de producto normalmente líquido en aproximadamente 0,7793 (15,6°C/15,6°C). La desactivación que se experimentó, como

316963

~~316962~~



lo indica un ajuste de temperatura de sólo 0,93°C por litro de  
carga por kg de catalizador dispuesto dentro de la zona de reac-  
ción de hidrocrqueo, fué la desactivación que se podría espe-  
rar que resultase por el deterioro normal de los componentes me-  
5 tállicos catalíticamente activos.

Los anteriores ejemplos indican los resultados perjudicia-  
les experimentados cuando el material de carga hidrocarbonado  
contiene compuestos aromáticos polinucleares. Además, se ilus-  
tran claramente los beneficios permitidos por la utilización del  
10 procedimiento de la presente invención, en el que los aromáticos  
polinucleares se hidrogenan antes de efectuar la operación de  
hidrocrqueo. Se pueden hacer otras modificaciones de las condi-  
ciones de funcionamiento y composiciones del catalizador, con  
las que se puede extender más la vida eficaz del catalizador de  
15 hidrocrqueo, estando tales modificaciones dentro del ámbito de  
la presente invención.

- N O T A -

20

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:

25

1.º.- Un procedimiento para convertir un material hidrocar-  
bonado que contiene compuestos aromáticos en productos hidrocar-  
bonados de bajo punto de ebullición, cuyo método comprende hacer  
reaccionar dicho material hidrocarbonado con hidrógeno en condi-  
ciones de hidrogenación que incluyen una temperatura dentro del  
30 margen de 150° a 345°C. y en contacto con un catalizador de hi-

316963 ~~316962~~



drogenación no ácido que comprende un componente metálico del grupo del platino, un óxido inorgánico no silíceo y al menos un componente del grupo consistente en metales alcalinos y metales alcalinoterreos, hidrogenando así los compuestos aromáticos, someter después el efluente total procedente de la reacción de hidrogenación a contacto con hidrógeno en condiciones de hidrocraqueo que incluyen una temperatura dentro del margen de aproximadamente 204° a aproximadamente 510°C. y en presencia de un catalizador de hidrocraqueo ácido que comprende un portador de óxido refractario que tiene actividad de craqueo y al menos un componente del grupo consistente en metales de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica y sus compuestos, y recuperar el producto hidrocraqueado.

2°.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque el material hidrocarbonado hierve enteramente por encima del margen de ebullición de la gasolina, se separa una fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición inicial de al menos 204°C del producto hidrocraqueado recuperado y se combina al menos una parte de dicha fracción con el efluente de la reacción de hidrogenación y se la somete a un hidrocraqueo adicional.

3°.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado además porque el producto hidrocraqueado recuperado es separado para proporcionar una primera fracción hidrocarbonada que hierve dentro del margen de ebullición de la gasolina y que tiene un punto final de ebullición de aproximadamente 204° a aproximadamente 219°C, una segunda fracción que tiene un punto final de ebullición de aproximadamente 345°C y una tercera fracción que tiene un punto de ebullición inicial de al menos aproximadamente 345°C, y se combina al menos una parte de dicha



tercera fracción con el efluente de la reacción de hidrogenación y se la somete a un hidrocraqueo adicional.

5 4<sup>a</sup>.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque el catalizador de hidrogenación comprende desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 5,0% en peso de platino y desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 0,7% en peso de un metal seleccionado de los metales alcalinos y alcalinoterreos compuestos con un vehículo consistente esencialmente en alúmina.

10 5<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 4, caracterizado además porque el catalizador de hidrogenación comprende desde aproximadamente 0,1% hasta 2,0% en peso de platino y desde 0,1% hasta 0,7% en peso de litio compuesto con alúmina.

15 6<sup>a</sup>.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el catalizador de hidrocraqueo comprende desde aproximadamente 0,2% hasta 10,0% en peso de un metal del grupo del hierro soportado por un compuesto de sílice y desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 90% en peso de alúmina.

20 7<sup>a</sup>.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque el catalizador de hidrocraqueo comprende desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 20% en peso de un metal del grupo VIB soportado por un compuesto de sílice y desde aproximadamente 10% hasta 90% en peso de alúmina.

25 8<sup>a</sup>.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque se dispone el catalizador de hidrogenación en una zona superior de hidrogenación de una cámara de reacción y se dispone el catalizador de hidrocraqueo en una zona de hidrocraqueo inferior, separada, de dicha

30

31696331696



cámara de reacción, el material hidrocarbonado y el hidrógeno son introducidos en dicha zona de hidrogenación y se hacen reaccionar en ella, el efluente total de la zona de hidrogenación que contiene un contenido sustancialmente disminuido de hidrocarburos aromáticos es hecho pasar a la zona de hidrocraqueo de dicha cámara de reacción y sometido en ella a condiciones de hidrocraqueo en presencia del catalizador de hidrocraqueo, la mezcla de reacción de hidrocraqueo es retirada como efluente de dicha zona de hidrocraqueo y los productos hidrocarbonados hidrocraqueados de punto de ebullición más bajo que dicho material hidrocarbonado son recuperados desde dicho efluente ultimamente mencionado.

9º.- El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado además porque se separa una fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición inicial de al menos 204°C del efluente retirado de la zona de hidrocraqueo y se introduce al menos una parte de dicha fracción en la cámara de reacción en un punto entre dichas zonas de hidrogenación y de hidrocraqueo.

10º.- El procedimiento de la reivindicación 9, caracterizado además porque la fracción hidrocarbonada separada de dicho efluente e introducida en la cámara de reacción tiene un punto de ebullición inicial de aproximadamente 345°C.

11º.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado además porque un material hidrocarbonado que contiene compuestos aromáticos y que contiene también más de 10 partes por millón de nitrógeno, en forma de contaminantes nitrogenados, es hecho reaccionar en primer lugar con hidrógeno en condiciones de hidrorrefinación que incluyen una temperatura dentro del margen de aproximadamente 315°C

316963 ~~316962~~



a aproximadamente 455°C y en contacto con un catalizador insensible al nitrógeno que comprende molibdeno y desde aproximadamente 1,0% hasta aproximadamente 6,0% en peso de un metal del grupo del hierro y el producto hidrorrefinado resultante que  
5 contiene menos de 10 partes por millón de nitrógeno es sometido a la reacción adicional con hidrógeno en condiciones de hidrogenación.

12º.- Un procedimiento de hidrocrqueo para convertir un material hidrocarbonado que contiene compuestos aromáticos, en  
10 productos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1965

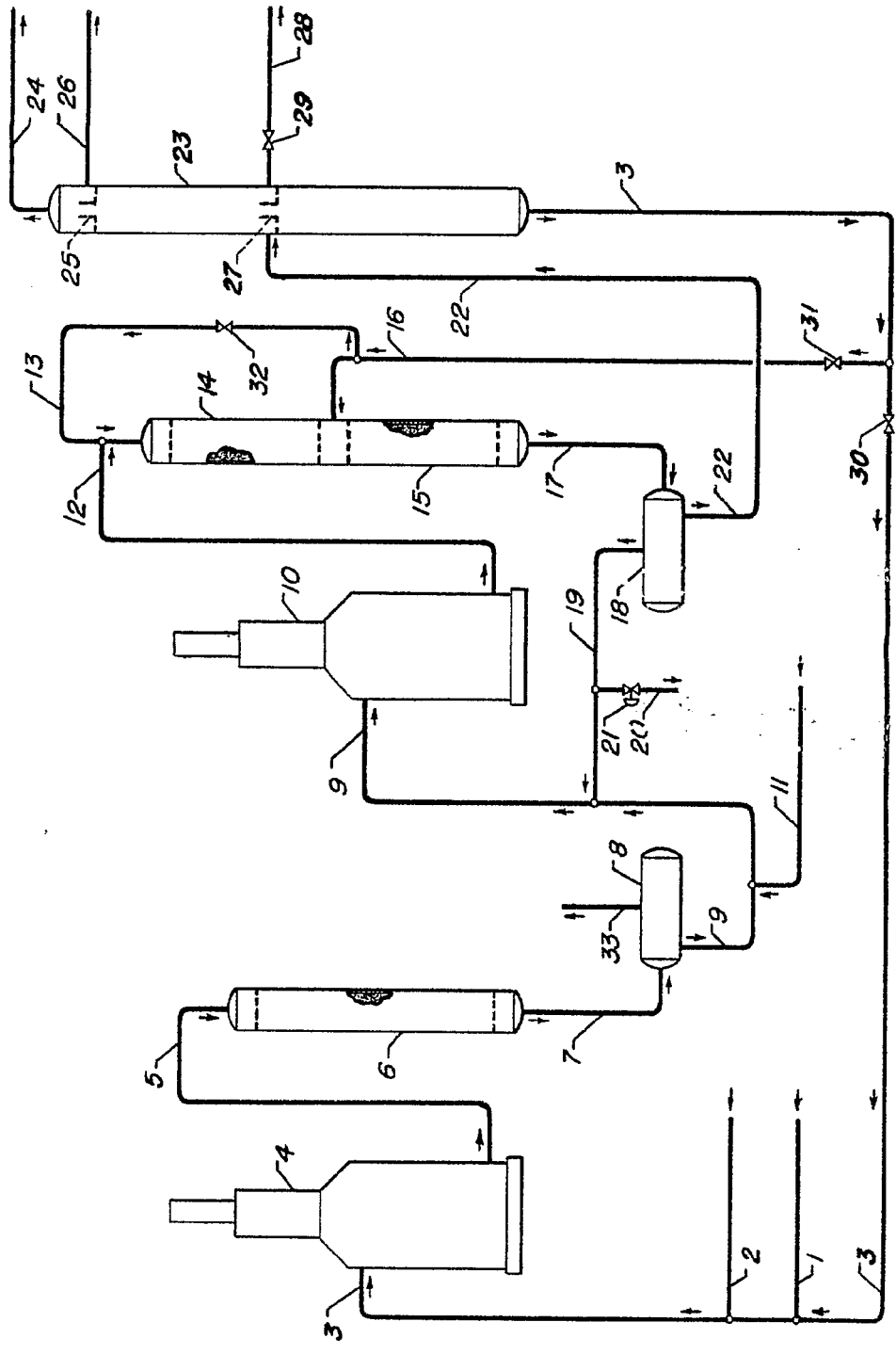
P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

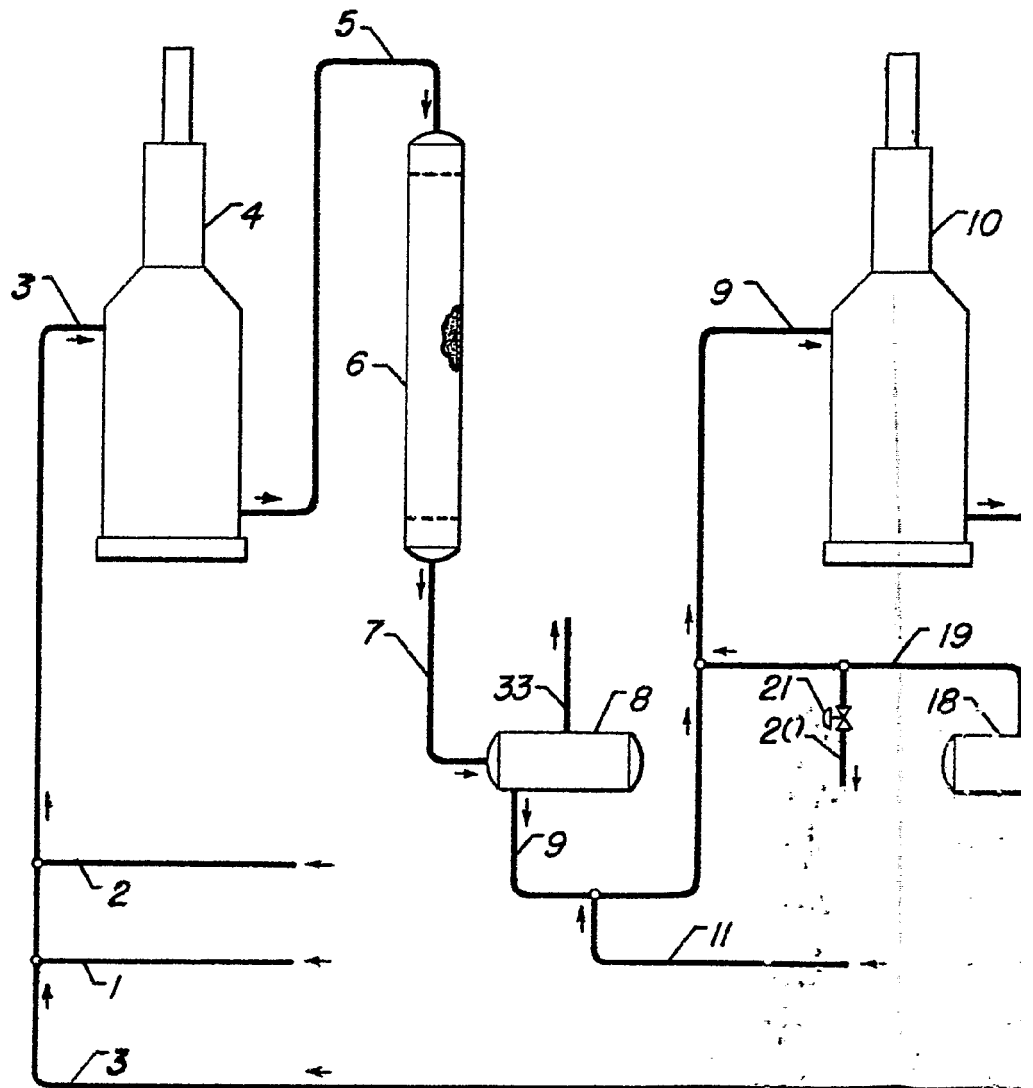
~~316962~~

316963

10 No Hazards  
Per Fisher



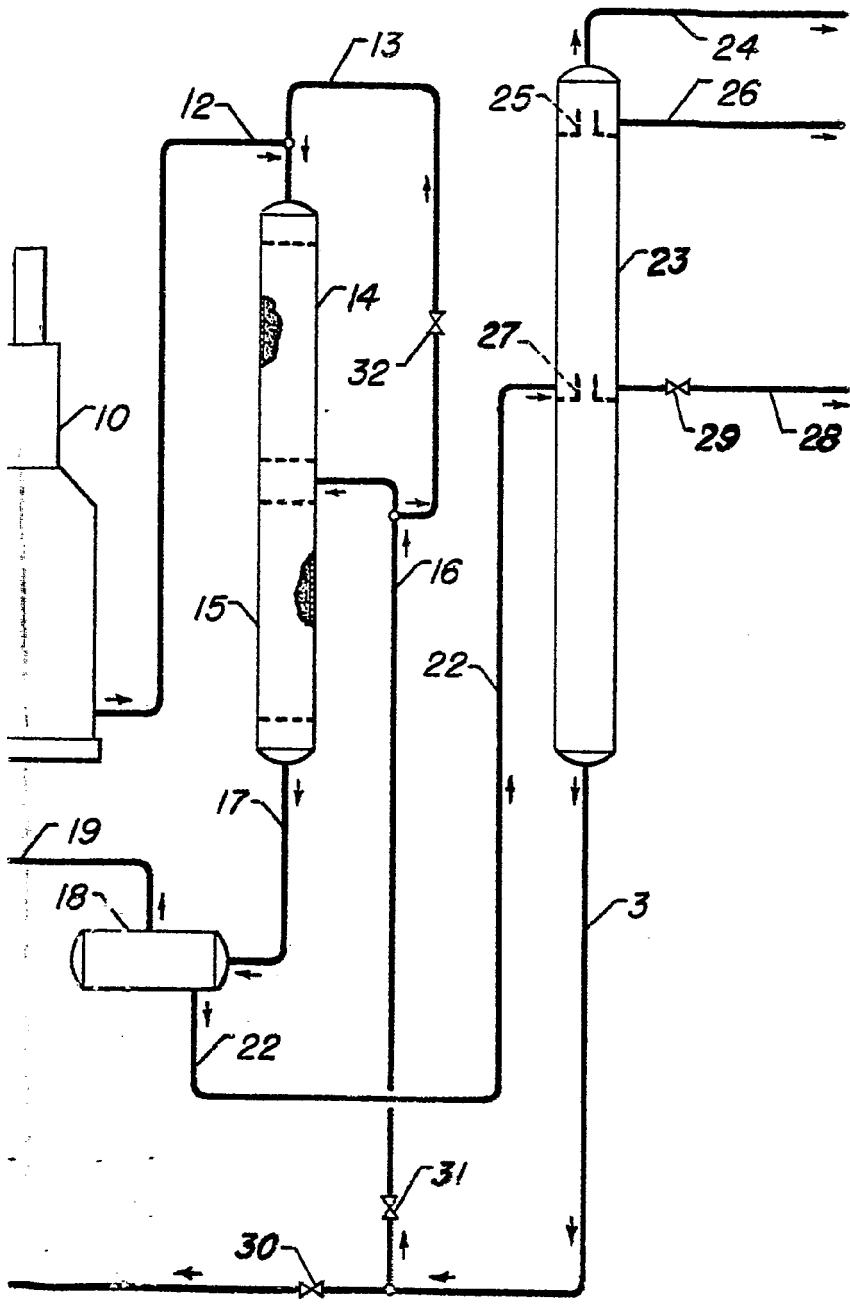
ESCALA VARIABLE



23 OCT 1963

~~316962~~

316963



*Antonio de Elizalde*  
 Por Favor