

- 6 AB



P.- 31.376

U.S. Serial Nº 435.044

323476

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 23 de Febrero de 1.966, con el número 323.476

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 SEPARAR NITROGENO DE UN MATERIAL DE ALIMENTACION HIDROCARBONADO QUE CONTIENE NITROGENO"

=====

Esta invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para el pretratamiento de materiales de alimentación de hidro-
craqueado. Más particularmente, esta invención se refiere a un
procedimiento para eliminar el nitrógeno y los compuestos de ni-
5 trógeno de materiales de alimentación de hidrocrackeo que con-
tienen tales constituyentes.

Se ha reconocido en la técnica que es deseable introducir
como carga un material de alimentación de bajo contenido en ni-
trógeno en un procedimiento de hidrocrackeo en el que se em-
10 plean los catalizadores de hidrocrackeo usuales, para impedir

323476

- 6



el envenenamiento por nitrógeno de tales catalizadores. Hasta
ahora se han sugerido en la técnica varios métodos diferentes
para la eliminación de los contaminantes de nitrógeno de un ma-
terial de alimentación, antes de someter tal material al hidro-
5 craqueado. Así, por ejemplo, se ha sugerido que la hidrogenación
sería un medio deseable de conseguir tal fin. Los procedimien-
tos de hidrogenación sugeridos por la técnica han requerido el
empleo de catalizadores de hidrogenación y condiciones de traba-
jo seleccionadas de tal modo que se efectuase la eliminación de
10 los compuestos de nitrógeno y de otros constituyentes no desea-
bles, tales como el azufre y el oxígeno, sin ninguna escisión o
rotura sustancial de los enlaces carbono-carbono. Aunque tales
tratamientos previamente sugeridos pueden dar como resultado
una disminución global en el intervalo de ebullición del material
15 de alimentación, o al menos una reducción en el intervalo de
ebullición de ciertas fracciones del material de alimentación y
un ligero aumento en la densidad API, tales cambios en las ca-
racterísticas físicas estaban motivados por la eliminación de
componentes contaminantes de las moléculas grandes de hidrocar-
20 buros, efectuando con ello su separación en moléculas más peque-
ñas de punto de ebullición inferior y superior densidad API, pe-
ro esto se conseguía casi en total ausencia de rotura alguna
de los enlaces carbono-carbono. Cuando en tales técnicas se em-
pleaba un catalizador sobre soporte, la técnica ha considerado
25 siempre que es esencial emplear un soporte o portador que no
tenga actividad craqueante alguna, o al menos solamente una acti-
vidad craqueante extremadamente baja, como por ejemplo un sopor-
te de alúmina, y, en algunos casos, un soporte de alúmina esta-
bilizada con sílice, con un contenido de menos de aproximadamen-
30 te 5 por ciento de sílice.



Se ha descubierto, según esta invención, que ciertos catalizadores hidrocraqueantes, considerados normalmente como susceptibles de envenenarse por el nitrógeno, pueden emplearse ventajosamente, bajo ciertas condiciones de trabajo, para proporcionar un medio de eliminar los contaminantes de nitrógeno de los materiales de alimentación de hidrocraqueado. Se ha comprobado también que estos catalizadores hidrocraqueantes son mucho más activos que los catalizadores normales de desnitrificación, cuando se emplean según esta invención, permitiendo así el empleo de volúmenes reducidos de los dispositivos de reacción en las operaciones comerciales, lo que reduce los costes sustancialmente y mejora el trabajo.

Esta invención comprende poner en contacto con hidrógeno un material de alimentación de hidrocraqueado que contiene nitrógeno, en presencia de un catalizador de hidrocraqueado de dos componentes que contiene halógenos. El componente hidrogenante de este catalizador comprende níquel y wolframio, componente que está soportado sobre un portador craqueante silíceo que tiene un elevado índice de actividad craqueante. Las condiciones de trabajo empleadas en este procedimiento incluyen una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 260° a aproximadamente 454°C, y preferiblemente desde aproximadamente 324° hasta aproximadamente 427°C., una presión parcial de hidrógeno de al menos aproximadamente 49 kilogramos por centímetro cuadrado, y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) desde aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 5'0, y preferiblemente desde aproximadamente 1'0 hasta 3'5 volúmenes de material de alimentación por volumen de catalizador por hora. Se ha comprobado que cuando se pone en práctica el procedimiento de esta invención y se emplean las condiciones de trabajo mencionadas anteriormente, ha de em-

323476

. 8 ABR



plearse un caudal de alimentación de hidrógeno superior a aproximadamente 17'8 metros cúbicos normales de hidrógeno por 100 litros de material de alimentación. Aun cuando desde el punto de vista de la posibilidad de trabajo no hay límite superior alguno para el caudal de alimentación de hidrógeno que puede emplearse en el procedimiento de esta invención, se ha comprobado que no se conseguiría ninguna ventaja económica empleando un caudal de alimentación de hidrógeno de más de aproximadamente 356 metros cúbicos normales por 100 litros de material de alimentación.

10 El catalizador empleado en este procedimiento puede contener entre aproximadamente 5 y 40 por ciento, y preferiblemente 10 a 25 por ciento de níquel más wolframio (determinados en forma de metales). La relación atómica puede estar entre 1 átomo de tungsteno (wolframio) a 0'1 átomo de níquel, y 1 átomo de wolframio a 5 átomos de níquel. Se prefiere un margen de 1 átomo de wolframio a 0,3 átomos de níquel. Una relación atómica particularmente preferida es aproximadamente de 1:1 de níquel a tungsteno (wolframio). El catalizador puede contener también desde aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 4 por ciento en peso de halógeno combinado. Puede emplearse cualquier portador silíceo que tenga un índice de actividad craqueante de al menos 40. (Véase J. Alexander y otros, "Método de laboratorio para determinar la actividad de los catalizadores craqueantes", National Petroleum News, Volumen 36, 1944, p. R-537). Se emplea preferiblemente un portador silíceo que tiene un índice de actividad superior a 45. Estos portadores silíceos son conocidos en la técnica del craqueado catalítico, siendo un ejemplo típico los catalizadores craqueantes de sílice-alúmina. Estos portadores pueden contener cantidades variables de alúmina y sílice, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso de sílice

15
20
25
30



y desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de alúmina; preferiblemente, sin embargo, los catalizadores contienen al menos aproximadamente 25 por ciento de sílice, y más preferiblemente contienen al menos aproximadamente 50 por ciento de sílice. Estos catalizadores pueden contener también otros componentes de óxidos metálicos, tales como el óxido de circonio, el óxido de torio, el óxido de magnesio, etc. Puede emplearse cualquiera de tales mezclas en tanto en cuanto el portador muestre las características de un catalizador craqueante activo de sílice-alúmina. Son materiales especialmente útiles los llamados catalizadores craqueantes de sílice-alúmina sintéticos de alto contenido de alúmina, que contienen aproximadamente 25 por ciento de alúmina, tales como la sílice-alúmina "Triple A", o el catalizador equivalente en otras formas, como por ejemplo triturado, en forma esférica, extruído, en forma de gránulos, etc. Estos portadores están en su forma más ventajosa cuando se caracterizan por un área superficial de 450 metros cuadrados por gramo, o superior, y preferiblemente 500 metros cuadrados por gramo, o superior.

El catalizador empleado en esta invención puede prepararse empleando cualquier procedimiento conocido para la fabricación de tales catalizadores de varios componentes. Así, por ejemplo, los componentes de níquel y wolframio pueden depositarse sobre el portador de cracking por coprecipitación. Alternativamente, pueden depositarse en secuencia, interviniendo o no una calcinación. También puede emplearse una impregnación simultánea a partir de una disolución de dos componentes que contiene los dos materiales. Así pues, el procedimiento descrito en la Patente U.S. 2.703.789 sería enteramente satisfactorio.

Los materiales que pueden tratarse según esta invención in-

323476



cluyen todos los materiales de petróleo que, excepto por su elevada concentración de nitrógeno, son adecuados para el hidrocraqueado, incluyendo la mayor parte de los materiales no residuales. Aunque son adecuados los materiales tales como las naf-
5 tas, se prefiere emplear materiales que estén comprendidos en el intervalo del aceite de horno, o que tengan un intervalo superior. Así, por ejemplo, los materiales de alimentación preferidos para el procedimiento de esta invención incluyen, por ejemplo, los aceites de horno que hierven generalmente desde aproxima-
10 damente 177° hasta aproximadamente 343°C, y que tienen un contenido de nitrógeno que puede ser tan elevado como aproximadamente 2000 partes por millón, y los gas oil que hierven generalmente en el intervalo desde aproximadamente 343° hasta aproximadamente 593°C, y que pueden tener un contenido de nitrógeno tan
15 elevado como aproximadamente 6000 p.p.m. Ha de entenderse, desde luego, que aunque los gas oil tienden generalmente a tener un contenido de nitrógeno superior al que tienden a tener los aceites de horno, no es absoluto infrecuente encontrar que algunos aceites de horno tienen un contenido de nitrógeno superior,
20 y en muchos casos sustancialmente superior, al que tienen algunos gas oil. En líneas generales, los aceites de horno pueden describirse como aceites que hierven en el intervalo desde aproximadamente 177° hasta aproximadamente 343°C, y que tienen un contenido de nitrógeno que puede variar hasta ser tan elevado
25 como aproximadamente 2000 p.p.m. Por otra parte, los gasoils pueden describirse como aceites que hierven en el intervalo desde aproximadamente 343° hasta aproximadamente 593°C, y que tienen un contenido de nitrógeno de hasta 6000 p.p.m. Generalmente, los materiales como éstos pueden tratarse ventajosamente se-
30 gún el procedimiento de esta invención. Ilustrativo de un mate-



rial de alimentación particularmente adecuado para esta invención es un aceite de horno flúido craqueado catalíticamente que tiene un contenido de nitrógeno superior a aproximadamente 200-250 p.p.m. de nitrógeno. No obstante, esto no quiere decir que el

5 procedimiento de esta invención no sea aplicable para el tratamiento de materiales con un contenido de nitrógeno inferior. Así, cuando se emplea este procedimiento para tratar materiales que tienen un contenido de nitrógeno algo inferior a 200 ppm, por ejemplo aproximadamente 150 p.p.m., aunque el problema de la eli-

10 minación del nitrógeno puede disminuirse ligeramente, este procedimiento puede llevarse a cabo empleando una velocidad espacial mucho más elevada que la que podría emplearse de otra forma. Sin embargo, se ha comprobado que cuando se tratan materiales con un contenido de nitrógeno extremadamente bajo, por ej. 25 p.p.m. y

15 menos, las significativas ventajas que han de desprenderse de este procedimiento no se explotan al máximo. Se ha comprobado también, que pueden tratarse ventajosamente también según esta invención los materiales del tipo descrito anteriormente, que también contienen contaminantes distintos del nitrógeno, como por

20 ejemplo azufre en cantidades de aproximadamente 3 ó 4 por ciento.

Al emplear el procedimiento de esta invención, la combinación particular de condiciones de trabajo seleccionadas para el tratamiento de cualquier material particular, se determina primordialmente por el contenido de nitrógeno del material que ha de ser

25 tratado, y en segundo lugar por el intervalo de ebullición de tal material. Generalmente, es ventajoso emplear un conjunto de condiciones de trabajo más severas para el tratamiento de un material de alimentación de superior contenido de nitrógeno, y condiciones menos severas con un material de alimentación de bajo contenido

30 de nitrógeno. También ha de indicarse que se ha comprobado que, en-

323476



tre dos materiales que tienen diferentes intervalos de ebullición pero que tienen sustancialmente el mismo contenido de nitrógeno, es ventajoso emplear condiciones de trabajo un poco más severas cuando se trata el material de superior intervalo
5 de ebullición de los dos.

Cuando se desee tratar, según el procedimiento de esta invención, un aceite de horno que hierve en el intervalo es de aproximadamente 177° hasta aproximadamente 343°C, material que puede contener hasta aproximadamente 2000 p.p.m. de nitrógeno,
10 generalmente será satisfactorio emplear una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 260° hasta aproximadamente 427°C y, preferiblemente, desde aproximadamente 324°C hasta aproximadamente 371°C. Un intervalo de temperaturas particularmente ventajoso para el tratamiento de tal material es de aproximadamente 335° hasta aproximadamente 363°C. El intervalo de presiones parciales de hidrógeno que se ha comprobado que es satisfactorio para el tratamiento de los aceites de horno, es desde aproximadamente 52'5 hasta aproximadamente 105 kilogramos por centímetro cuadrado. Dentro de este intervalo de presiones
15 parciales de hidrógeno, se ha comprobado que es ventajoso emplear una presión parcial de hidrógeno desde aproximadamente 52'5 hasta aproximadamente 59'5 kilogramos por centímetro cuadrado, para tratar un material que contiene desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 300 p.p.m. de nitrógeno. Si se desea tratar un
20 material de aceite de horno tal que contiene aproximadamente 350 p.p.m. de nitrógeno o más, ha de emplearse una presión parcial de hidrógeno en el intervalo desde aproximadamente 63 hasta aproximadamente 84 kilogramos por centímetro cuadrado. También se ha comprobado que el empleo de una velocidad espacial desde
25 aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 5'0 es satisfactorio
30



para el tratamiento de los aceites de horno. Se prefiere una velocidad espacial desde aproximadamente 1'0 hasta aproximadamente 3'5 para el tratamiento de materiales de aceite de horno tales que contienen aproximadamente 200 p.p.m. de nitrógeno, o
5 más. Aunque, como se ha indicado anteriormente, ha de emplearse un caudal de alimentación de hidrógeno mayor de 17'8 metros cúbicos normales por 100 litros de material de alimentación, se prefiere emplear un caudal de alimentación de hidrógeno en el intervalo desde aproximadamente 62'3 hasta aproximadamente
10 124'6 metros cúbicos normales por 100 litros. Se ha comprobado que cuando se emplea este procedimiento utilizando presiones parciales de hidrógeno en el intervalo desde 52'5 hasta 105 kilogramos por centímetro cuadrado, es satisfactorio emplear una presión total en el intervalo de desde aproximadamente
15 52'5 hasta aproximadamente 175 kilogramos por centímetro cuadrado en manómetro, como por ejemplo cuando se trabaja con una corriente de hidrógeno de refinería típica de una pureza del 60-85 por ciento.

Si se desea tratar según esta invención un gas oil que
20 hierve generalmente en el intervalo desde aproximadamente 343° a 593°C, y que contiene hasta incluso 6000 p.p.m. de nitrógeno, se ha comprobado que, dentro del intervalo general de temperaturas de trabajo de 260°C a 454°C, es ventajoso trabajar en el intervalo desde aproximadamente 343° hasta aproximadamente
25 427°C, y preferiblemente a las temperaturas superiores dentro de este intervalo. Se ha comprobado también que en el tratamiento de tales gasoils es deseable emplear una presión parcial de hidrógeno en el intervalo desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 210 kilogramos por centímetro cuadrado. Las ve-
30 locidades espaciales adecuadas para el tratamiento de gasoils

323476 - 6 AB



según esta invención varían desde aproximadamente 0'5 hasta
aproximadamente 5'0, y preferiblemente desde aproximadamente
1'0 hasta aproximadamente 3'5. Además, se ha comprobado que es
satisfactorio un caudal de alimentación de hidrógeno de aproxi-
5 madamente 62'3 metros cúbicos normales por 100 litros de gas
oil. No obstante, preferiblemente ha de emplearse un caudal de
alimentación de hidrógeno de 89 metros cúbicos normales por 100
litros, o más. También ha de indicarse que pueden emplearse
también caudales de alimentación de hidrógeno sustancialmente
10 mayores que los indicados anteriormente; sin embargo, no parece
que se desprenda ninguna ventaja importante al emplear un cau-
dal de alimentación de hidrógeno superior a 356 metros cúbicos
normales por 100 litros.

Las ventajas que han de conseguirse empleando el procedi-
15 miento de esta invención incluyen, entre otras, el proporcionar
un material de alimentación hidrocarbonado pretratado, que con-
tiene una proporción de nitrógeno sustancialmente inferior a la
del que se obtiene cuando se emplean los procedimientos de la
técnica anterior utilizando los catalizadores de pretratamiento
20 normales. Esta ventaja es particularmente observable en el pre-
tratamiento de aceites de horno, con el que pueden obtenerse
materiales de alimentación de hidrocraqueado pretratados que con-
tienen menos de 1 p.p.m. de nitrógeno, y ventajosamente menos
de 0'5 p.p.m. de nitrógeno. El resultado obvio de esto es redu-
25 cir a un grado extremadamente bajo el envenenamiento por nitró-
geno del catalizador en la operación subsiguiente de hidrocra-
queado. Otra ventaja que se obtiene poniendo en práctica esta
invención es el empleo de una velocidad espacial sustancialmen-
te mayor que la que se emplea tradicionalmente en los procedi-
30 mientos de pretratamiento de la técnica anterior. Es indicativo



del valor del empleo de una mayor velocidad espacial el hecho de que el volumen del dispositivo de reacción puede disminuirse hasta un grado tal que se ha estimado que el doblar de 1'0 a 2'0 la velocidad espacial en una unidad de pretratamiento de 5 2.385 kilolitros por día, supondría unos ahorros anuales de algo más de 6.000.000 de pesetas, además de reducir los costes iniciales de construcción. Se comprenderá fácilmente, por tanto, que el empleo de este procedimiento inventivo en las refinerías existentes proporciona un mayor grado de eliminación del nitró- 10 geno, aumentando al mismo tiempo la capacidad total del dispositivo de reacción de pretratamiento, empleando una velocidad espacial más elevada. En el diseño de nuevas instalaciones, el procedimiento de esta invención permite el empleo de un dispositivo de reacción de pretratamiento sustancialmente más pequeño, 15 con unos costes de construcción y unas existencias totales de catalizador reducidos, y aún proporciona un material pretratado de un contenido de nitrógeno extremadamente bajo.

Si en este procedimiento se desea, juntamente con la eliminación de nitrógeno, una pequeña proporción de hidrocraqueado, 20 a partir de los intervalos anteriores puede seleccionarse un conjunto más severo de condiciones que el que se requiere para llevar a cabo solamente la eliminación del nitrógeno. Generalmente, el hidrocraqueado (rotura de los enlaces carbono-carbono) no es esencial para la puesta en práctica de este procedimiento, 25 pero puede considerarse ventajoso en ciertos casos, ya que tiende a disminuir la capacidad de trabajo necesaria en una operación subsiguiente de hidrocraqueado. En cualquier caso, no obstante, en la puesta en práctica de este procedimiento no se pretende conseguir usualmente un cracking de más de aproximadamen- 30 te 10 a 12 por ciento.

323476

- 6 AB



La presencia de un halógeno, particularmente flúor, es esencial para el catalizador empleado en este procedimiento inventivo, ya que facilita la rotura de los enlaces carbono-nitrógeno, y mejora la capacidad general de eliminación de nitrógeno del procedimiento.

Para ilustrar esta invención con mayor detalle, se hace referencia a los ejemplos siguientes.

EJEMPLO I

En este ejemplo se emplearon tres catalizadores en el pretratamiento de un aceite de horno FCC (craqueado catalíticamente en estado líquido) de alto contenido de nitrógeno, que tiene las siguientes características.

15

Tabla I

	Densidad: °API	22,5	
	Destilación, ASTM D158		
	Punto inicial: °C	190	
	Punto final: °C	336	
	10% at: °C	226	
	30%	246	
	50%	263	
20	70%	282	
	90%	308	
	Tipo de hidrocarburo: % en vol. *		
	Saturados	25,7	
	Parafinas		12,8
	Naftenos		12,9
	Aromáticos	66,2	
	Olefinas	8,1	
	Azufre: PPM en peso	6000	
	Nitrógeno: PPM en peso	270	

25

* - Análisis FIA, ASTM D 1319, y espectrométrico de masa a alta temperatura

Como se indica en la Tabla I, y a lo largo de toda la Memoria descriptiva, el contenido de nitrógeno de los materiales hidrocarbonados, tanto la carga que va al procedimiento de esta

30



invención como el efluente procedente del mismo, se expresa en partes en peso por millón (p.p.m.). Las determinaciones del contenido de nitrógeno se hicieron por dos métodos diferentes, para asegurar un grado mayor de exactitud.

5 El primer método se empleó para muestras de materiales de un contenido de nitrógeno estimado de 25 p.p.m., por ejemplo los materiales tratados según esta invención. Según este método, un extracto en ácido sulfúrico de la muestra se sometió a digestión, se neutralizó y se destiló, según el procedimiento normal
10 de Kjeldahl para determinar nitrógeno. El amoníaco liberado se adsorbió en ácido sulfúrico diluido, y se determinó por valoración potenciométrica automática con disolución normal de hidróxido de sodio. Las concentraciones de nitrógeno se calcularon a partir de las diferencias entre esta valoración y una determina-
15 ción en blanco.

El segundo método se empleó para las muestras de materiales con un contenido estimado de nitrógeno de más de 25 p.p.m., por ej. todos los materiales crudos de alimentación. Según este método, el nitrógeno se convirtió en sulfato de amonio, por ebullición con ácido sulfúrico concentrado en presencia de sulfato
20 de potasio y un catalizador. El nitrógeno se determinó añadiendo un exceso de sosa cáustica a la disolución, y separando por destilación el amoníaco en disolución de ácido bórico, y valorando después con ácido sulfúrico normal.

25 Uno de los catalizadores empleados en este ejemplo era un catalizador normal de pretratamiento que comprendía 6 por ciento de níquel y 19 por ciento de wolframio, soportado sobre alúmina Filtrol de grado 86; otro era un catalizador de 3 por ciento de cobalto y 8 por ciento de molibdeno sobre sílice-alúmina, mien-
30 tras que el tercer catalizador era el catalizador de hidrocra-

323476

- 6 A



queado requerido por esta invención, y comprendía 6 por ciento de níquel y 19 por ciento de wolframio soportados sobre sílice-alúmina "Triple A", activado con 2 por ciento de flúor. Se llevaron a cabo experimentos de pretratamiento empleando cada uno
5 de estos catalizadores a dos diferentes velocidades espaciales, pero manteniendo las demás condiciones de trabajo en una temperatura media de 335°C, una presión manométrica total de 85'75 kilogramos por centímetro cuadrado, y un caudal de alimentación de 107 metros cúbicos normales de gas rico en hidró-
10 geno (71 por ciento) por 100 litros de alimentación. (Esto es equivalente a una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 55'65 kilogramos por centímetro cuadrado). En la primera serie de experimentos de pretratamiento empleando cada uno de los catalizadores, la velocidad espacial era de 1'5, mientras
15 que en la segunda serie de experimentos la velocidad espacial era de 2'5 volúmenes por volumen por hora. Cada uno de los seis experimentos de este ejemplo se llevó a cabo durante un período desde aproximadamente 12 a 14 días, pero no se registró ningún dato hasta después de dos o tres días de trabajo.
20 Así pues, los datos obtenidos representan una actividad de catalizador relativamente reciente, pero no incluyen ninguna actividad inicial desusadamente elevada, si hay alguna.



	Catalizador de esta in- vención	Catalizador de pretrata miento comer cial	Co-Mo sobre SiO ₂ - Al ₂ O ₃
5	Serie 1 (LHSV 1'5)		
	Contenido de N, p.p.m.	0,6	2,0
			2,4
	Serie 2 (LHSV 2'5)		
	Contenido de N, p.p.m.	0,8	12,5
			15,4

10 De los datos que se muestran en la anterior Tabla II para la primera serie de experimentos, se deducirá fácilmente que, según esta invención, se obtiene un material de alimentación de hidrocraqueado pretratado cuando se emplea una velocidad espacial de 1'5, material pretratado que contiene menos de 1 p.p.m. en peso de nitrógeno, y contiene menos de la tercera parte de

15 la cantidad de nitrógeno obtenida en condiciones idénticas, pero empleando, bien un catalizador normal de pretratamiento u otro catalizador de dos componentes sobre un portador de cracking. Comparando los datos que se muestran para la segunda serie de

20 experimentos, se observará que incluso empleando una velocidad espacial de 2'5, el procedimiento de esta invención proporciona aún un material de alimentación de hidrocraqueado pretratado que tiene menos de 1 p.p.m. de nitrógeno, mientras que en idénticas condiciones, pero empleando, bien el catalizador normal

25 de pretratamiento, bien el catalizador de cracking de cobalto-molibdeno, el material de alimentación de hidrocraqueado pretratado que se produce tiene un contenido de nitrógeno más de 15 veces mayor. Además, la extrapolación de los datos de este ejemplo indica que al trabajar según esta invención para tratar un

30 material de aceite de horno, y al emplear la temperatura y las



demás condiciones de trabajo mostradas anteriormente, puede emplearse una velocidad espacial algo superior a 3'0, y todavía proporciona un material pretratado que tiene menos de 1 p.p.m. de nitrógeno.

5

EJEMPLO II

En este ejemplo se empleó de nuevo el mismo material de alimentación descrito en el ejemplo I. El catalizador empleado era el catalizador de hidrocraqueado empleado según esta invención, y descrito en el Ejemplo I. De nuevo se llevaron a cabo dos experimentos, a dos velocidades espaciales diferentes de 1'5 y 2'5 LHSV. La temperatura empleada en los experimentos de este ejemplo fué de 352°C, pero todas las demás condiciones de trabajo fueron las mismas que en el Ejemplo I; es decir, una presión manométrica total de 85'75 kilogramos por centímetro cuadrado, y un caudal de gas de 107 metros cúbicos normales de gas rico en hidrógeno (71 por ciento) por 100 litros de alimentación, para proporcionar una presión parcial absoluta de hidrógeno de 55'65 kilogramos por centímetro cuadrado. En los experimentos de este ejemplo, el empleo de 1'5 LHSV dió un producto pretratado que tenía un contenido de nitrógeno de 0'3 p.p.m., mientras que el empleo de un LHSV de 2'5 proporcionó un producto pretratado que tenía un contenido de nitrógeno de 0'4 p.p.m. De este ejemplo puede deducirse que el procedimiento de esta invención puede llevarse a la práctica de tal modo que proporcione un aceite de horno pretratado que tiene consecuentemente menos de 0'5 p.p.m. de nitrógeno, aun cuando se trabaja a una velocidad espacial horaria de líquido tan elevada como 2'5. La extrapolación de los datos de este ejemplo indica que cuando se trabaja en las condiciones empleadas en este ejemplo,



puede emplearse una velocidad espacial algo mayor de 3'0, y aún proporciona una corriente de producto pretratado que contiene menos de 1'0 p.p.m. de nitrógeno.

5

EJEMPLO III

En este ejemplo se realizó un experimento de envejecimiento para demostrar la vida del catalizador que proporciona el procedimiento de esta invención. Este experimento se llevó a cabo inicialmente empleando una LHSV de 1'0, una presión manométrica total de 85'75 kilogramos por centímetro cuadrado, 107 metros cúbicos normales de gas rico en hidrógeno (71 por ciento) por 100 litros de alimentación de aceite, y sin depuración alguna de gas reciclado. Se seleccionó una temperatura tal que mantuviese un contenido de nitrógeno de 0'2 a 1'0 p.p.m. en el producto pretratado. El material de carga inicial fué el mismo material de un contenido de nitrógeno de 270 p.p.m. de los ejemplos I y II, y el catalizador empleado fué el mismo de níquel-wolframio y flúor sobre sílice-alúmina de esta invención, también descrito en los ejemplos I y II.

La temperatura inicial de trabajo seleccionada fué 332°C, y esta temperatura fué suficiente para proporcionar un producto pretratado que contenía 0'3 p.p.m. o menos de nitrógeno durante los 20 días iniciales. Durante el período entre el día 20º y el día 25º, se disminuyó la temperatura de trabajo a 321°C durante un breve período de tiempo. Mientras se trabajó a esta temperatura, el contenido de nitrógeno del producto pretratado aumentó a aproximadamente 1'0 p.p.m. El día 25º se aumentó la temperatura del dispositivo de reacción hasta 324°C, y el contenido de nitrógeno del producto disminuyó a 0'4 p.p.m. El experimento de envejecimiento se continuó durante un período de 30

323476

- 6



días más, tiempo durante el que la temperatura se mantuvo constante a 324°C, y el contenido de nitrógeno en el producto aumentó a solamente 0'5 p.p.m. El experimento se continuó después durante un período total de 115 días, de los que durante los últimos 60 días se empleó una velocidad espacial de 2'0, ó superior. El día 58º, la temperatura se aumentó a 335°C, mientras se mantenía la velocidad espacial en 2'0, y el día 70º, la temperatura se aumentó a 343°C, para producir un producto que contenía menos de 0'5 p.p.m. de nitrógeno. El día 75º se cambió el material de alimentación por un aceite de horno FCC de un contenido de nitrógeno de 100 p.p.m., manteniendo mientras tanto una temperatura de 343°C y una velocidad espacial de 2'0, que dió un producto que contenía aproximadamente 0'2 p.p.m. de nitrógeno. El día 85º la velocidad espacial se aumentó a 3'0, empleando al mismo tiempo el mismo material de alimentación y la misma temperatura, para producir un producto pretratado que tenía sustancialmente menos de 0'5 p.p.m. de nitrógeno. El día 96º aproximadamente, la velocidad espacial se aumentó a 3'25, y el producto obtenido tenía un contenido de nitrógeno de solamente 0'6 p.p.m. aproximadamente. Este tratamiento se continuó hasta el día 110º, momento en el que se introdujo un aceite de horno FCC de un contenido de nitrógeno de 220 p.p.m., y se emplearon una temperatura de 343°C y una velocidad espacial de 2'0, para dar un producto pretratado que tenía un contenido de nitrógeno de aproximadamente 0'1 p.p.m. La temperatura se redujo después a 338°C, con el mismo material de alimentación y la misma velocidad espacial, y al final del experimento, el día 115º, el contenido de nitrógeno del producto pretratado era de aproximadamente 1'0 p.p.m., indicando así que el catalizador aún poseía una actividad considerable.

Después de 115 días de trabajo se detuvo el procedimiento de



pretratamiento, y el catalizador se regeneró por eliminación de los materiales carbonosos, empleando procedimientos comerciales normales de regeneración. Después de la regeneración, el catalizador se colocó de nuevo en trabajo, y se comenzó un experimento de envejecimiento de segundo ciclo, empleando una velocidad espacial de 1'0 y una temperatura de 324°C, mientras se cargaba el mismo aceite de horno FCC de un contenido de nitrógeno de 270 p.p.m. empleado inicialmente para proporcionar un producto pretratado que contenía menos de 1'0 p.p.m. de nitrógeno. Durante el período transcurrido desde el día 18º hasta el día 40º de este segundo ciclo, se empleó una temperatura de 329°C para proporcionar un producto satisfactorio que contenía menos de 1'0 p.p.m. de nitrógeno. Durante el período desde el día 41º hasta el día 62º, se añadieron al sistema 10 p.p.m. de flúor. El día 59º de este segundo ciclo, la temperatura se aumentó a 338°C, lo que hizo mejorar sustancialmente la capacidad de eliminación de nitrógeno de este procedimiento. El día 62º de este segundo ciclo, la cantidad de flúor añadida se redujo a 4 p.p.m., y se continuó hasta el día 69º. Durante este período, el contenido de nitrógeno del producto pretratado era sustancialmente inferior a 1'0 p.p.m. El día 69º se cambió el material de alimentación por un aceite de horno FCC de un contenido de nitrógeno de 220 p.p.m., y se emplearon una velocidad espacial de 2'0 y una temperatura de 338°C, hasta la terminación, el día 85º, del segundo ciclo. Hasta la terminación del segundo ciclo, el día 85º, se obtuvo un producto pretratado de un contenido de nitrógeno satisfactoriamente bajo.

EJEMPLO IV

En este ejemplo se pone en contacto un aceite de horno

323476 . 6 ABR



FCC, con un contenido de nitrógeno de aproximadamente 150 p.p.m., con un catalizador de níquel-wolframio y flúor sobre sílice-alúmina, en condiciones de temperatura y presión parcial según esta invención. La velocidad espacial horaria particular seleccionada para este ejemplo es de 5'0. Estas condiciones dan un producto pretratado satisfactorio que tiene menos de 1'0 p.p.m. de nitrógeno, juntamente con una vida del catalizador satisfactoriamente larga.

10

EJEMPLO V

En este ejemplo, el material de alimentación empleado era un gas oil crudo que tenía las siguientes características:

	Densidad, °API	22,9
15	Azufre, % en peso	0,68
	Nitrógeno, PPM en peso	660
	Dest. a vac. ASTM °C a 760 mm.	
	5% a	322°C.
	10	344°C.
	30	402°C.
20	50	440°C.
	70	478°C.
	90	525°C.

Este material de alimentación se trató en dos experimentos distintos en presencia de dos catalizadores diferentes. Un catalizador era el catalizador normal de pretratamiento compuesto de 25 6 por ciento de níquel, y 19 por ciento de wolframio sobre alúmina Filtrol de grado 86, descrito y empleado en el ejemplo I. El otro catalizador era el catalizador de hidrocraqueado requerido por esta invención, que se describió y empleó en los 30 Ejemplos I a IV. Las condiciones de trabajo empleadas en ambos



experimentos eran sustancialmente las mismas, e incluían una temperatura de 404°C, una velocidad espacial horaria de líquido de 1'5, una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 152'95 kilogramos por centímetro cuadrado, y un caudal de alimentación de hidrógeno de aproximadamente 167'2 metros cúbicos normales por 100 litros. El experimento en el que se empleó el catalizador normal de pretratamiento dió un producto que contenía 150 p.p.m. de nitrógeno, mientras que el contenido de nitrógeno del producto obtenido en el experimento realizado según esta invención, y empleando el catalizador de hidrocraqueado, era de solamente 40 p.p.m.

EJEMPLO VI

El material de alimentación empleado en este ejemplo era un gas oil de horno de coque, de alto contenido de nitrógeno, que tenía las siguientes características:

	Densidad, °API	18,9
	Azufre, % en peso	0,65
	Nitrógeno, PPM en peso	2900
20	Dest. a vac. ASTM °C a 760 mm.	
	5% a	411°C.
	10	412°C.
	30	418°C.
	50	422°C.
	70	441°C.
	90	469°C.

Este gas oil se trató de acuerdo con esta invención a una temperatura de 413°C, una velocidad espacial horaria de líquido de 1'01, una presión parcial de hidrógeno de 164'85 kilogramos por centímetro cuadrado, una presión manométrica total de 175 kilogramos por centímetro cuadrado y un caudal de alimentación de hidrógeno de 166 metros cúbicos normales por cada 100 litros,

323476

.6



en presencia del catalizador de hidrocraqueado de níquel-wolframio, que contenía flúor, sobre sílice-alúmina requerido por esta invención, y empleado en los ejemplos anteriores. La corriente de producto pretratado recogido en este ejemplo tenía un contenido de nitrógeno de 36 p.p.m. Además, el contenido de azufre se había reducido, desde 0'65 por ciento, a menos de 0'05 por ciento en peso.

Algunas de las ventajas obtenidas según esta invención se ilustran en la Tabla III siguiente, en la que se expone el coste del catalizador poniendo en práctica esta invención, en contraposición a la puesta en práctica de un procedimiento de pretratamiento de la técnica anterior. Los datos de la Tabla III están basados en una unidad de pretratamiento de 1.590 kilolitros por día, que trabaja a una temperatura de 335°C, para reducir el contenido de nitrógeno de un material de hidrocraqueado FCC de un contenido de nitrógeno de 270 p.p.m. similar al empleado en los ejemplos I a III, a un contenido de nitrógeno de 1 p.p.m. o menos. Se hace la comparación entre el empleo del catalizador de níquel-wolframio sobre alúmina de Grado 86 del ejemplo I, y el catalizador halogenado de níquel-wolframio sobre sílice-alúmina "Triple A" de los Ejemplos I a III.

Tabla III

<u>LHSV</u>	<u>Ni-W sobre Al₂O₃</u>	<u>F-Ni-W sobre SiO₂-Al₂O₃</u>
25	<u>Coste: pesetas</u>	<u>Coste: pesetas</u>
1,0	17.160.000	13.800.000
1,5	Ineficaz	9.199.980
2,5	Ineficaz	5.520.000
3,0	Ineficaz	4.599.960



De los datos que se muestran en la Tabla III puede verse que el coste de las existencias totales de catalizador requeridas según esta invención, a una velocidad espacial de 1'0, es de unos 3.000.000 de pesetas menos que el requerido para las existencias totales de catalizador de un catalizador normal de pretratamiento de níquel-wolframio sobre alúmina. Se observará también que el empleo de un catalizador normal pretratado a una velocidad espacial de solamente 1'5 no es capaz de producir un material de alimentación pretratado con menos de 1 p.p.m. en estas condiciones, como se demostró en el Ejemplo I. Por el contrario, el procedimiento de esta invención puede llevarse a cabo satisfactoriamente para dar un material pretratado que contiene menos de 1 p.p.m. en las mismas condiciones de trabajo, pero empleando velocidades espaciales de 1'5, 2'5 y 3'0. Los ahorros que se consiguen, sólo en las existencias totales de catalizador, se ilustran dramáticamente por medio de los costes sustancialmente reducidos que se observan cuando se trabaja a las velocidades espaciales superiores de esta invención, economía que va desde más de 6.000.000 de pesetas a una velocidad espacial de 1'5 a más de 12.000.000 de pesetas a una velocidad espacial de 3'0. A estas economías en las existencias totales de catalizador han de añadirse también los ahorros en los costes de construcción conseguidos en las nuevas instalaciones, que provienen del requerimiento de un dispositivo de reacción sustancialmente menor que el que actualmente se necesita con las técnicas normales de pretratamiento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 24 de Febrero de 1.965, bajo el Nº 435.044, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

323476 . 6



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
5 para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención
en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para separar nitrógeno de un material
de alimentación hidrocarbonado que contiene nitrógeno, caracte-
rizado por poner en contacto el material de alimentación con
10 hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrocracking de
doble componente que contiene halógeno, que comprende níquel y
wolframio como componentes hidrogenantes soportado en un porta-
dor de cracking silíceo que tiene un índice de actividad mayor
de 40, a una temperatura desde alrededor de 260°C a alrededor
15 de 454°C, una presión parcial de hidrógeno sobre alrededor de
49 kilos por cm^2 , una velocidad espacial horaria de líquido des-
de alrededor de 0,5 hasta alrededor de 5,0 volúmenes de material
de alimentación hidrocarbonado por volumen de catalizador por
hora y un caudal de alimentación de hidrógeno de más de alrede-
20 dor de 17,8 m^3 normales por 100 litros de material de alimenta-
ción, comprendiendo los componentes hidrogenantes desde alrede-
dor de 5 hasta alrededor de 40% en peso basado sobre el catali-
zador total de níquel más wolframio y desde alrededor de 0,5
hasta alrededor de 4% en peso basado sobre el catalizador total
25 de halógeno combinado y comprendiendo el portador de cracking
desde alrededor de 10 hasta alrededor de 90% en peso basado so-
bre el portador de sílice.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque la temperatura es desde alrededor de 324°C a alrede-
30 dor de 427°C, la presión parcial de hidrógeno es desde alrededor



de 52,5 a alrededor de 210 kilogramos por cm^2 , la velocidad espacial horaria de líquido es mayor que 1,0, el caudal de alimentación de hidrógeno es mayor que $62,3 \text{ m}^3$ normales por 100 litros, la relación atómica de los componentes hidrogenantes es desde
5 alrededor de 1 átomo de wolframio a 0,1 a 5,0 átomos de níquel y el portador de cracking tiene un índice de actividad mayor que 45 y contiene desde alrededor de 25 a alrededor de 90% en peso de sílice.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el portador de cracking es sílice-alúmina.
10

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el material de alimentación hierve en el intervalo desde alrededor de 177°C a alrededor de 593°C .

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador comprende alrededor de 6% en peso de níquel, alrededor de 19% en peso de wolframio, y alrededor de 2% en peso de flúor, todo basado sobre el catalizador total, y el portador de cracking consiste esencialmente en alrededor de 25% en peso de alúmina y alrededor de 75%
15 en peso de sílice.
20

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1 para separar nitrógeno de aceite de horno que hierve en el intervalo desde alrededor de 177° a alrededor de 343°C y que contiene hasta alrededor de 2000 p.p.m. de nitrógeno, caracterizado porque el
25 vehículo de cracking silíceo tiene un índice de actividad mayor que 45, el material de alimentación es puesto en contacto con hidrógeno a una temperatura desde alrededor de 260° a alrededor de 427°C , una presión parcial de hidrógeno desde alrededor de 52,5 a alrededor de 105 kilos por cm^2 , y los componentes de hidrogenación comprenden desde alrededor de 10 a alrededor de 25% en
30

323476

- 6



peso basado sobre el catalizador total de níquel más wolframio.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el aceite de horno contiene también azufre.

5 8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque la temperatura es desde alrededor de 324° a alrededor de 371°C y el grado de alimentación de hidrógeno es desde alrededor de 62,3 a alrededor de 124,6 m³ normales por 100 litros.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8 caracterizado porque la temperatura es desde alrededor de 335° a alrededor de 363°C.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el aceite de horno contiene desde alrededor de 200
15 a alrededor de 300 p.p.m. de nitrógeno, la presión parcial de hidrógeno es desde alrededor de 52,5 a alrededor de 59,5 kilos por cm², la velocidad espacial horaria de líquido es desde alrededor de 1,0 a alrededor de 3,5, la relación atómica de los componentes hidrogenantes es desde alrededor de 1 átomo de wolframio a
20 0,1 a 5,0 átomos de níquel y el portador de cracking tiene un índice de actividad mayor de 45 y contiene desde alrededor de 25 a alrededor de 90% en peso de sílice.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el aceite de horno tiene alrededor de 350 p.p.m. de
25 nitrógeno, la presión parcial del hidrógeno es desde alrededor de 63 a alrededor de 84 kilos por cm², la velocidad espacial horaria del líquido es de alrededor de 1,0 a alrededor de 3,5, la relación atómica de componentes hidrogenantes es desde alrededor de 1 átomo de wolframio a 0,1 a 5,0 átomos de níquel y el portador
30 dor de cracking tiene un índice de actividad mayor de 45 y contiene



desde alrededor de 25 a alrededor de 90% en peso de sílice.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador comprende alrededor de 6% en peso de níquel alrededor de 19% en peso de wolframio y alrededor de 5 2% en peso de flúor, todo basado sobre el catalizador total, y el portador de cracking consiste esencialmente en alrededor de 25% en peso de alúmina y alrededor de 75% en peso de sílice.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador comprende alrededor de 6% en peso 10 de níquel, alrededor de 19% en peso de wolframio y alrededor de 2% en peso de flúor, todo basado sobre el catalizador total, y el portador de cracking consiste esencialmente en alrededor de 25% en peso de alúmina y alrededor de 75% en peso de sílice.

15 14.- Un procedimiento según la reivindicación 1 para separar nitrógeno de gas-oil que hierve en el intervalo de 343°C a alrededor de 593°C y que contiene hasta alrededor de 6000 p.p.m. de nitrógeno caracterizado porque el portador de cracking silíceo tiene un índice de actividad mayor de 45, la presión 20 parcial de hidrógeno es desde alrededor de 70 a alrededor de 210 kilos por cm^2 , la velocidad de alimentación de hidrógeno es mayor de alrededor de 62,3 m^3 normales por 100 litros de gas-oil y los componentes hidrogenantes comprenden desde alrededor de 10 a alrededor de 25% en peso basado sobre el catalizador total 25 de níquel más wolframio.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el gas-oil contiene también azufre.

16.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la temperatura es desde alrededor de 314°C a alrededor de 454°C, la velocidad espacial horaria de líquido es desde 30

323476



alrededor de 1,0 a alrededor de 3,5, la velocidad de alimentación de hidrógeno es mayor de alrededor de 89 m³ normales por 100 litros, la relación atómica de los componentes hidrogenantes es desde alrededor de un átomo de wolframio a 0,1 a 5,0
5 átomos de níquel y el portador de cracking tiene un índice de actividad mayor de 45 y contiene desde alrededor de 25 a alrededor de 90% en peso de sílice.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 6 para separar nitrógeno de un material de alimentación hidrocarbonado
10 que hierve en el intervalo del aceite de horno y que contiene alrededor de 150 p.p.m. de nitrógeno, caracterizado porque el material de alimentación es puesto en contacto con hidrógeno a una temperatura desde alrededor de 324° a alrededor de 371°C,
una presión parcial de hidrógeno por encima de alrededor de 49
15 kilos por cm², y una velocidad espacial horaria de líquido desde por encima de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0 volúmenes de material de alimentación de hidrocracking por volumen de catalizador por hora.

18.- Un procedimiento según las reivindicaciones 14 ó 17,
20 caracterizado porque el catalizador comprende alrededor de 6% en peso de níquel, alrededor de 19% en peso de wolframio y alrededor de 2% en peso de flúor, todo basado sobre el catalizador total, y el portador de cracking consiste esencialmente en alrededor de 25% en peso de alúmina y alrededor de 75% en peso
25 de sílice.

19.- Un procedimiento para separar nitrógeno de un material de alimentación hidrocarbonado que contiene nitrógeno.

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

30 Esta Memoria consta de veinte y nueve hojas escritas a má-

323476



quina por una sola cara.

Madrid, - 6 ABR. 1960

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Pedro

A.F.A.