

P.- 33.755

---

Case 1142



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 26 de Noviembre de 1.966, con el Nº. 333.821

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad nortea-  
mericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines,  
Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA HIDRORREFINAR ACEITE CRUDO DE PE-  
TROLEO Y OTROS MATERIALES DE CARGA DE ACEITE PESADO"

---

La presente invención se refiere a la hidro-  
rrefinación de aceites crudos de petróleo y otras fraccio-  
nes y/o destilados hidrocarbonados pesados, con el fin  
primordial de eliminar o reducir la concentración de di-  
5 versos contaminantes en ellos contenidos. Más específica-  
mente, la presente invención se refiere a un procedimien-  
to de refinación catalítica en una sola etapa, con auto-



rregeneración, para efectuar la eliminación sustancialmente total de diversos tipos de impurezas de los materiales de carga hidrocarbonados pesados, y especialmente de aceites crudos de petróleo.

5                    Los aceites crudos de petróleo, aceites crudos estabilizados o reducidos (descabezados o despojados de las fracciones más volátiles) y otras fracciones y/o destilados hidrocarbonados pesados, incluyendo aceites negros, materiales de ciclo pesados, efluente líquido de reductor de viscosidad, etc, contienen diversas impurezas, no metálicas y metálicas, que afectan perjudicialmente a diversos procedimientos a los que pueden ser sometidas tales fracciones hidrocarbonadas pesadas. Entre las impurezas no metálicas se incluyen grandes cantidades de nitrógeno, azufre y oxígeno, que están presentes como compuestos heteroatómicos. El nitrógeno es indeseable porque envenena a diversos compuestos catalíticos que se pueden emplear en la conversión de una variedad de fracciones de petróleo. En particular, se sabe que los compuestos nitrogenados son eficaces supresores del hidrocrqueo, y por tanto se han de eliminar necesariamente de todo material de carga para hidrocrqueo catalítico. Los compuestos nitrogenados y de azufre son también objetables porque la combustión de combustibles que contienen estas impurezas provoca el desprendimiento de óxidos de nitrógeno y de azufre que son nocivos, corrosivos, y que pueden contaminar la atmósfera. El azufre es perjudicial respecto a los combustibles para motores, debido al olor, formación de gomas, y susceptibilidad al plomo significativamente menor que la de la gasolina exenta de azufre.

10

15

20

25

30



Además de las influencias de contaminación antes descritas, los aceites crudos de petróleo y otros hidrocarburos pesados contienen compuestos asfálténicos de alto peso molecular. Estos compuestos son precursores de coque insolubles en aceite, no destilables, que pueden formar complejos con azufre, nitrógeno, oxígeno y diversos metales. Generalmente están dispersados coloidalmente en el aceite crudo, y cuando se someten a temperaturas altas tienden a flocular y polimerizarse, haciendo así extremadamente difícil su conversión en productos solubles en aceite más valiosos. Así, en las colas pesadas de una columna de destilación a vacío de crudo reducido; los asfaltenos polimerizados están presentes en forma de material sólido incluso a temperatura ambiente. Tal producto solo es útil como asfalto para carreteras, o como combustible de mala calidad cuando se diluye con hidrocarburos destilados medios, tales como queroseno, gas oil ligero, etc.

De los contaminantes metálicos, los más comunes son aquellos que contienen níquel y vanadio, aunque a menudo hay otros metales presentes, tales como hierro, cobre, plomo, cinc, etc. Tales metales se pueden presentar como óxidos, sulfuros o sales solubles en agua del metal, suspendidos, y se pueden eliminar en parte por filtración, lavado con agua, desalificación u otros medios físicos relativamente simples. Sin embargo, en general, los metales se presentan como complejos organo-metálicos térmicamente estables tal como porfirinas metálicas y diversos derivados de ellas. Una cantidad considerable de los complejos organo-metálicos están relacionados con los asfaltenos, y se concentran en las fracciones residuales. Algunos de



los complejos organo-metálicos restantes son volátiles, so  
lubles en aceite, y por tanto son arrastrados a las frac-  
ciones de destilado más ligero. No se consigue fácilmente  
una reducción de la concentración de los complejos organo  
5 -metálicos en tal magnitud que el material de carga, acei-  
te crudo u otro hidrocarburo pesado, quede adecuado para  
seguir tratándolo. Aunque estos complejos organo-metáli-  
cos pueden estar presentes en cantidades relativamente pe  
queñas (a menudo menores que aproximadamente 10 ppm, cal-  
10 culado como si el complejo estuviese presente como metal  
elemental), las técnicas subsiguientes de tratamiento son  
afectadas de modo adverso, de todas formas, por su presen-  
cia. Por ejemplo, cuando un material de carga hidrocarbo-  
nado que contiene compuestos organo-metálicos tales como  
15 porfirinas metálicas, en cantidad mayor que aproximadamen-  
te 3,0 ppm (ppm significa aquí partes en peso por millón  
de partes en peso), se somete a hidrocraqueo o craqueo ca  
talítico con el fin de producir componentes de menor pun-  
to de ebullición, el metal queda depositado sobre el cata-  
20 lizador, aumentando la concentración a medida que conti-  
núa el procedimiento. Dado que el vanadio y los metales  
del grupo del hierro favorecen la actividad de hidrogena-  
ción, a las temperaturas de craqueo, el resultante catali-  
zador de hidrocraqueo o craqueo, contaminado, produce can-  
25 tidades cada vez más excesivas de coque, hidrógeno y ga-  
ses hidrocarbonados ligeros, a expensas del producto lí-  
quido, más valioso. Eventualmente, el catalizador se ha  
de someter a laboriosas técnicas de regeneración, o más a  
menudo se ha de reemplazar por catalizador nuevo. La pre-  
30 sencia de cantidades excesivas de complejos organo-metáli-



cos afecta de modo adverso a otros procedimientos, incluyendo la reformación catalítica, isomerización, hidrodesealcohilación, etc.

5 La conveniencia de eliminar de las mezclas hi  
drocarbonadas los contaminantes antes descritos es bien  
conocida en la técnica de la refinación de petróleo. Dos  
principios de aproximación que se han expuesto son la hi-  
drogenación en fase líquida y el hidrocraqueo en fase va-  
por. Primero, respecto a la hidrogenación en fase líquida,  
10 el aceite se hace ascender en fase líquida, y mezclado con  
hidrógeno, por un lecho fijo o compuesto suspendido de ca-  
talizador. Aunque quizá sea eficaz para eliminar los com-  
plejos organo-metálicos solubles en aceite, este tipo de  
procedimiento es relativamente ineficaz para eliminar as-  
15 faltenos insolubles en aceite, que están dispersados co-  
loidalmente en la carga. La probabilidad de efectuar un  
contacto simultáneo entre las partículas de catalizador y  
las moléculas de asfalteno es remota. Además, dado que la  
zona de hidrogenación está a temperatura alta, los asfal-  
20 tenos no convertidos, suspendidos en la fase de aceite lí  
quido libre, serán floculados, haciendo así que el poste-  
rior tratamiento sea sustancialmente mucho más difícil.  
La velocidad de difusión de los asfaltenos insolubles en  
aceite es significativamente menor que la de las moléculas  
25 disueltas del mismo tamaño molecular. Por esta razón  
queda virtualmente excluido el procedimiento en lecho fi-  
jo en el que el aceite e hidrógeno se hacen pasar en di-  
rección descendente. Los asfaltenos, que no son volátiles  
ni se disuelven en el crudo, no pueden moverse hasta los  
30 puntos catalíticos activos, estacionarios. Además, la efi



cacia del contacto entre hidrógeno y aceite, obtenido burbujeando hidrógeno a través de una masa grande de líquido, es relativamente pequeña.

5 Segundo, respecto al hidrocraqueo en fase vapor, la conversión se efectúa usualmente en un sistema de lecho fijo, o de lecho fijo-fluidizado (catalizador fluidizado que permanece en la zona de reacción), a temperaturas sustancialmente mayores de aproximadamente 510°C. Aunque en esta técnica se eviten algunas de las dificultades que se encuentran en la hidrogenación en fase líquida, no es adecuada para tratar aceite crudo y fracciones hidrocarbonadas pesadas, debido a que promueve gran producción de coque y material carbonoso, que provoca la rápida desactivación del compuesto catalítico. Esta rápida desactivación requiere gran capacidad de regeneración del catalizador, para efectuar el procedimiento de forma continua. El hidrocraqueo selectivo de un material de carga de amplio intervalo de ebullición no se obtiene fácilmente, y se producen excesivas cantidades de gases ligeros, a expensas de los hidrocarburos normalmente líquidos, más volátiles. Además, cuando se carga un aceite crudo de petróleo, la cantidad de gasolina craqueada que se pueden producir es menor.

10

15

20

Un objeto primordial de la presente invención es proporcionar un procedimiento continuo para hidrorrefinar aceites crudos de petróleo y otras fracciones y/o destilados hidrocarbonados pesados, el cual procedimiento es con autorregeneración y evita los efectos perjudiciales de que padecen los métodos actuales.

25

Por tanto, la presente invención proporciona

30



un procedimiento para hidrorrefinar aceite crudo de petró-  
leo y otros materiales de carga de aceite pesados, que  
contienen contaminantes asfálténicos y organo-metálicos,  
5 haciendo reaccionar dicho material de carga con hidrógeno,  
en presencia de un catalizador de hidrogenación por adsor-  
ción, y a una temperatura menor que aquella a la que tie-  
ne lugar el craqueo térmico de los asfaltenos, caracteriza-  
do porque la temperatura de dicho catalizador, cuando ha  
10 acumulado de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente  
50% en peso de asfaltenos, se aumenta al menos hasta un  
nivel al que se efectúa el craqueo térmico de los asfalte-  
nos, y la temperatura elevada se mantiene así hasta que  
dichos asfaltenos son craqueados, y se recuperan los hi-  
drocarburos normalmente líquidos resultantes.

15 Otra característica de la presente invención  
se refiere al uso de partículas de catalizador de hidroge-  
nación por adsorción en estado fluidizado.

Entre otras realizaciones de la presente in-  
vención se incluye la hidrorrefinación a temperaturas com-  
20 prendidas entre aproximadamente 385°C y aproximadamente  
419°C (por debajo de aquellas a las que se efectúa el cra-  
queo térmico de los asfaltenos), y cuando se acumulan en  
dicho catalizador asfaltenos sin reaccionar, interrumpir  
el flujo del material de carga, mantener el estado fluidi-  
25 zado del catalizador, continuando el flujo ascendente de  
hidrógeno a su través, y aumentar la temperatura hasta un  
nivel mayor que aproximadamente 420°C, al que se efectúa  
el craqueo térmico de los asfaltenos, y separar los pro-  
ductos de craqueo del catalizador, con dicho hidrógeno.

30 Otra característica de la presente invención



implica la hidrorrefinación del material de carga, en mezcla con hidrógeno, en cantidad de aproximadamente 0,89 a 89 m<sup>3</sup>N/litro (metros cúbicos normales por litro), y bajo una presión impuesta de aproximadamente 34 a aproximadamente 340 atm manom., en etapas que alternan con el craqueo de los asfaltenos acumulados, a mayor temperatura.

Por utilización del procedimiento de la presente invención se puede tratar con eficacia una amplia variedad de fracciones y/o destilados hidrocarbonados pesados. Entre estos aceites hidrocarbonados pesados se incluyen aceites crudos con todo el intervalo de ebullición, aceites crudos estabilizados o reducidos, destilados atmosféricos, producto de colas de reducción de viscosidad, aceites de ciclo pesados de materiales craqueados térmica o catalíticamente, gas oil ligero y pesado de vacío, etc. El presente procedimiento se adapta particularmente bien a la hidrorrefinación de aceite crudo de petróleo, y de aceite crudo estabilizado o reducido que contiene cantidades excesivamente grandes de material asfáltico insoluble en pentano, y de compuestos orgánico-metálicos. El aceite crudo con todo el intervalo de ebullición es un material preferido, ya que los asfaltenos insolubles en aceite están dispersados coloidalmente, y por tanto se convierten más fácilmente en hidrocarburos solubles en aceite. En contraste, el material asfáltico de un crudo reducido o estabilizado se ha aglomerado algo, debido al fraccionamiento, y por tanto es más difícil de convertir. Por ejemplo, un crudo ácido de Wyoming que tiene una densidad igual a 0,9147 a 15,6°C, contiene aproximadamente 2,8% en peso de azufre, 2700 ppm de nitrógeno total, aproximada-



mente 100 ppm de compuestos organo-metálicos (calculado como si estuvieran en forma de metal elemental), y contiene aproximadamente 8,4% en peso de asfaltenos insolubles en pentano. Análogamente, un producto de colas de torre, de crudos, que tiene una densidad igual a 0,9705 a 15,6°C, y contaminado por la presencia de 3,1% en peso de azufre, 3830 ppm de nitrógeno y 85 ppm de metales, tiene aproximadamente 10,9% en peso de asfaltenos insolubles en pentano. Generalmente, la eliminación destructiva del nitrógeno y azufre se consigue más fácilmente que la conversión de asfaltenos y eliminación de contaminantes metálicos. Sin embargo, la actividad del compuesto catalítico respecto a los primeros está muy menoscabada por la presencia de cantidades excesivas de material asfáltico y metales. Así, es de primordial importancia eliminar de forma sustancialmente total todos los contaminantes asfálticos, al tiempo que se reduce al menos parcialmente la concentración de azufre y nitrógeno.

Además de los contaminantes antes descritos, las fracciones y/o destilados hidrocarbonados más pesados contienen cantidades excesivas de compuestos insaturados, consistentes primordialmente en hidrocarburos mono- y diolefinicos de alto peso molecular. Como resultado directo de estos diversos contaminantes queda virtualmente excluido un procedimiento de hidrorrefinación catalítica en lecho fijo, eficaz y de éxito. A las condiciones de funcionamiento generalmente empleadas para efectuar una hidrorrefinación con éxito, así como hidrocraqueo, los hidrocarburos mono- y diolefinicos tienden a polimerizarse y copolimerizarse, provocando así la deposición de productos go



mosos de polimerización, de alto peso molecular, dentro del equipo del procedimiento y sobre el compuesto catalítico. Análogamente, en procedimientos para efectuar el hidrocraqueo catalítico de tales fracciones hidrocarbonadas más pesadas, a productos hidrocarbonados que hierven más bajo, el compuesto catalítico queda desactivado por carbonización, efectuada como resultado de la deposición de los asfaltenos aglomerados insolubles en pentano, con lo que los centros y superficies catalíticamente activos del material catalítico son eficazmente protegidos del material que se esté tratando.

Las dificultades que se encuentran en un procedimiento catalítico en lecho fijo son resueltas, al menos parcialmente, empleando una operación en suspensión, donde el compuesto catalítico, finamente dividido, se mezcla íntimamente con el material de carga hidrocarbonado, sometiéndose la mezcla a las condiciones de operación deseadas. Una operación tipo suspensión es bastante ineficaz, ya que es difícil suspender más de un pequeño tanto por ciento de catalizador, en el aceite pesado crudo o de otro tipo. En consecuencia, se dispone de demasiados pocos puntos activos para la reacción inmediata, en la técnica de la suspensión, con el resultado de que el material asfáltico experimenta craqueo térmico, produciendo grandes cantidades de gases ligeros y coque. Sin embargo, según la realización preferida del procedimiento de la presente invención, se ponen en contacto grandes cantidades de catalizador con cantidades relativamente pequeñas de asfaltenos, por utilización de un lecho catalítico fijo-fluidizado. Este método permite que los asfaltenos,



que tienen velocidades de difusión relativamente bajas, en comparación con otras moléculas hidrocarbonadas, entren en contacto con los puntos catalíticos activos. Se ha hallado que un catalizador de hidrogenación que comprende como material de soporte un óxido inorgánico refractario poroso, que tiene una estructura de poro bien desarrollada, tiene capacidad para absorber una cantidad sustancial (hasta aproximadamente 50,0% en peso) de los asfaltenos de alto punto de ebullición, pero continúa teniendo buenas propiedades de flujo libre en seco. Se ha hallado además que los asfaltenos que han sido hidrorrefinados bajo suaves condiciones de hidrogenación-craqueo, producen hidrocarburos solubles en aceite que son excelentes disolventes de los asfaltenos no tratados, dispersados coloidalmente en el aceite crudo. El material asfáltico no tratado se convierte, cuando está disuelto inicialmente en dicho disolvente, mucho más fácilmente que el tratado en una fase dispersada suspendida en un vehículo líquido. Así, manteniendo al lecho catalítico fijo en estado fluidizado, por utilización de gran caudal de hidrógeno, en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,89 y aproximadamente 89 m<sup>3</sup>N por litro de carga líquida, la porción de la alimentación que está en fase líquida, a temperatura comprendida entre aproximadamente 385°C y aproximadamente 419°C, está en forma de fina niebla fácilmente absorbida por el catalizador. Este líquido absorbido, en su mayor parte de naturaleza asfáltica, será convertido, por reacciones de hidrogenación-hidrocraqueo, en líquido soluble que puede actuar como disolvente de asfaltenos no convertidos. La utilización de este principio



permite que el catalizador actúe eficazmente, y permanezca en estado de flujo libre durante un extenso período de tiempo. Sin embargo, a medida que las partículas catalíticas absorben material asfáltico, empieza a tener lugar la desactivación del catalizador. Se puede obtener una indicación de la cantidad de material asfáltico absorbido en el compuesto catalítico, por análisis efectuados en el producto efluente normalmente líquido. Es decir, cuando la concentración de compuestos organo-metálicos, calculada como si el metal estuviera en forma de elemento, se aproxima y supera las 0,5 ppm, y/o cuando los asfaltenos residuales insolubles en pentano se aproximan y superan una concentración mayor de aproximadamente 0,5% en peso sobre el producto efluente normalmente líquido, el catalizador ha absorbido aproximadamente 50% en peso de material asfáltico. Dado que la velocidad a la que el material asfáltico no convertido es absorbido por el compuesto catalítico, aumenta a medida que los asfaltenos son absorbidos por el compuesto catalítico, el método de autorregeneración se inicia generalmente cuando la cantidad de material asfáltico absorbido se aproxima a de 20 a 50% en peso, y preferiblemente cuando esta cantidad supera aproximadamente el 35,0% en peso. Se dispone de otra indicación de la rápida acumulación de asfaltenos sin reaccionar en el compuesto catalítico, por la concentración de nitrógeno y azufre en el producto efluente normalmente líquido. El presente procedimiento eliminará eficazmente los asfaltenos y contaminantes metálicos, completamente, y reducirá el nitrógeno y azufre en aproximadamente 60,0%. A medida que se acumulan asfaltenos sin reaccionar, el ca



talizador pierde su capacidad para eliminar nitrógeno y azufre a velocidad en aumento.

5 Como se observará por las anteriores realizaciones, el procedimiento de hidrorrefinación de la presente invención se efectúa a una temperatura menor que la temperatura a la que tiene lugar el craqueo térmico de los asfaltenos. En el momento en que el catalizador se acumulan asfaltenos no convertidos, por ejemplo por encima de aproximadamente 20% en peso, la temperatura de operación se aumenta hasta un nivel al que se efectúa el craqueo térmico de los asfaltenos, y se mantiene a tal nivel elevado hasta que los asfaltenos no convertidos son craqueados y convertidos en hidrocarburos normalmente líquidos. Aunque más adelante se ilustra que un aumento de temperatura adecuado para este fin asciende a 350°C, este aumento puede variar con los diferentes materiales de carga, vida del catalizador y condiciones similares de operación, y preferiblemente es de al menos 150°C. Para hacer mínimo el craqueo de material hidrocarbonado a productos gaseosos ligeros de desecho, se prefiere cortar el flujo de hidrocarburos al lecho catalítico, continuando, sin embargo, el flujo de hidrógeno a través de él, cuando la temperatura de funcionamiento se aumenta hasta un nivel mayor que aproximadamente 419°C.

25 A medida que se elimina el material asfálténico del compuesto catalítico, por reacciones de hidrogenación-craqueo, en la corriente efluente de la zona de reacción aparecerá material hidrocarbonado normalmente líquido. Cuando ya no aparecen hidrocarburos normalmente líquidos en la corriente efluente de producto, se puede suponer



que la conversión del material asfáltico absorbido es sustancialmente total. En tal momento, se puede volver a introducir en la zona de reacción nuevo material de carga hidrocarbonado, mezclado con la corriente de hidrógeno.

5                   Son preferibles las condiciones específicamente  
te diseñadas para suprimir o inhibir el craqueo térmico  
de material asfáltico, y, por tanto, la presión de fun-  
cionamiento debe ser mayor que aproximadamente 34 atm ma-  
nom., habiendo un límite económico superior de aproximadada  
10                   mente 340 atm manom., siendo el intervalo preferido de  
aproximadamente 68 a aproximadamente 204 atm manom. La ve-  
locidad espacial horaria en peso, del material de carga  
hidrocarbonado, aquí especificada como la relación en pe-  
so entre carga total de aceite y catalizador contenido en  
15                   la reacción de hidrorrefinación, por hora, está compendida  
da entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 20 kg de  
aceite por kg de catalizador por hora, y preferiblemente  
entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 5,0.

20                   Las diversas impurezas no metálicas, tales como  
mo compuestos nitrogenados, de azufre y de oxígeno, son  
convertidas por el presente procedimiento en amoníaco,  
sulfuro de hidrógeno, agua e hidrocarburos, que se elimi-  
nan de la zona de hidrorrefinación junto con la fase ga-  
seosa rica en hidrógeno. Las diversas impurezas metálicas,  
25                   incluyendo níquel, hierro y vanadio, son depositadas so-  
bre el catalizador, y aumentan gradualmente de concentra-  
ción, o se convierten, al menos en parte, en una forma vo-  
látil y son eliminadas con el efluente total de la zona  
de reacción. Aunque la actividad del catalizador no es  
30                   particularmente perjudicada en el presente procedimiento,



bajo las condiciones de operación indicadas, puede ser de seable retirar, continua o intermitentemente, una pequeña corriente derivada de catalizador, de la zona de hidrorrefinación, y regenerarlo químicamente. Un medio adecuado para hacer esto comprende tratar el catalizador con cloruro de hidrógeno y/o cloro, para convertir los metales depositados en una forma volátil, devolviendo el catalizador regenerado, de reducido contenido de metal, a la zona de hidrorrefinación.

El catalizador de hidrogenación a utilizar en la presente invención se puede caracterizar por comprender un componente metálico que tiene actividad de hidrogenación, compuesto con un material de soporte que es un óxido inorgánico refractario, de origen sintético o natural, el cual material de soporte tiene un área superficial intermedia a grande, y una estructura de poro bien desarrollada. La composición y método de manufacturar el catalizador no es característica esencial de la presente invención, sin embargo con la excepción de que el catalizador tenga la capacidad de absorción necesaria para retener dentro de sus poros cantidades sustanciales de material en fase líquida y asfaltenos sin reaccionar. Los componentes metálicos adecuados, que tienen actividad de hidrogenación, son los metales del grupo V-B y VI-B y VIII de la tabla periódica, y sus compuestos. Así, el compuesto catalítico puede comprender uno o más metales o compuestos de metales del grupo de vanadio, niobio, tántalo, molibdeno, wolframio, cromo, hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, iridio, osmio, rodio, rutenio, y mezclas de ellos. El catalizador puede comprender cualquiera, o



una combinación de cualquier número de tales metales, y pueden encontrarse en estado elemental o como óxido o azufre, en grados variables de oxidación.

5 La concentración del componente o componentes metálicos catalíticamente activos, combinados con el material de soporte, óxido inorgánico refractario, depende primordialmente del metal o metales concretamente elegidos. Por ejemplo, los componentes metálicos de los grupos V-B y VI-B están preferiblemente presentes en cantidad comprendida entre aproximadamente 1,0% y aproximadamente 20,0% en peso; los metales del grupo del hierro en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,2% y aproximadamente 10,0% en peso; y los metales del grupo del platino en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 5,0% en peso; todas las cuales concentraciones se calculan como si el componente metálico estuviese en forma de metal elemental. Los grupos indicados de la tabla periódica son los de la Tabla periódica de los elementos, Fischer Scientific Company, 1953.

20 El material de soporte, óxido inorgánico refractario, puede comprender alúmina, sílice, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de boro, óxido de estroncio, óxido de hafnio, y mezclas de dos o más de estos materiales de soporte adsorbentes. En casos concretos, y cuando se desee, el compuesto catalítico puede comprender componentes adicionales, tal como halógeno combinado, particularmente fluor y/o cloro, ácido bórico y/o fosfórico. Un catalizador de hidrogenación por absorción, adaptable a su utilización en el procedimiento de la presente invención, tendrá un área superficial de apro



ximadamente 50 a aproximadamente 700  $m^2/g$ , un diámetro me-  
dio de poros de aproximadamente 20 a aproximadamente 300  
angstroms, un volumen de poro de aproximadamente 0,10 a  
0,80 ml/g, y una densidad aparente comprendida entre apro-  
ximadamente 0,10 y aproximadamente 0,80 g/cc. Para que ac-  
túe como lecho fluidizado aceptable, las propias partícu-  
las de catalizador deben tener diámetros comprendidos en-  
tre aproximadamente 5 y aproximadamente 1000 micras; en  
el caso de partículas no esféricas, la dimensión máxima de  
tal partícula debe estar dentro del intervalo antes indi-  
cado. Los tamaños de partícula de esta magnitud se pueden  
conseguir fácilmente secando por pulverización el vehículo,  
o moliendo el catalizador en un molino de coloides. A títu-  
lo de ejemplo específico, un catalizador de hidrogenación  
satisfactorio, que tiene el área superficial y las caracte-  
rísticas de poro adecuadas, comprende aproximadamente  
2,0% en peso de níquel y aproximadamente 16,0% en peso de  
molibdeno, calculado como metales elementales, en un so-  
porte de alúmina-sílice equimolar que comprende 63,0% en  
peso de alúmina, o 1,0% en peso de níquel y 8,0% en peso  
de molibdeno en un material de soporte que comprende 68,0%  
en peso de alúmina, 10,0% en peso de sílice y 22,0% en pe-  
so de fosfato de boro.

Los siguientes ejemplos se presentan con el  
fin de ilustrar los medios por los que se efectúa el proce-  
dimiento abarcado en la presente invención. Los materia-  
les de carga, y las condiciones de operación tales como  
temperaturas, presiones, catalizadores y caudales, se pre-  
sentan aquí como ejemplos.



### Ejemplo 1

El material de carga empleado para ilustrar el procedimiento de la presente invención fue un aceite crudo ácido de Wyoming, estabilizado. Este aceite crudo ácido, cuando se recibió, tenía una densidad igual a 0,9147 a 15,6°C, y estaba contaminado por la presencia de 2,8% en peso de azufre, 2700 ppm de nitrógeno total, 100 ppm de porfirinas metálicas (determinadas como níquel y vanadio elementales), y contenía una fracción asfáltica insoluble en pentano, de alto punto de ebullición, de aproximadamente 8,39% en peso del aceite crudo total. Este aceite crudo ácido de Wyoming se "estabilizó", con una eliminación de extremos ligeros igual al 5,0%, y dió una densidad igual a 0,9371 a 15,6°C, y contenía 3,0% en peso de azufre, 2900 ppm de nitrógeno total, 105 ppm de níquel y vanadio, siendo aproximadamente igual a 8,5% en peso la fracción asfáltica insoluble en pentano.

En el compuesto catalítico se utilizó un material de soporte, alúmina-sílice, secado por pulverización, que comprendía 63,0% en peso de alúmina. Este material de soporte se preparó precipitando inicialmente, a un pH mayor que 8,0, una mezcla de vidrio soluble acidificado y un hidrosol de cloruro de aluminio, con hidróxido amónico. El hidrogel se lavó hasta estar exento de iones sodio, iones cloruro e iones amonio, y se secó por pulverización. Se preparó una solución impregnadora con ácido molíbdico (85,0% en peso de trióxido de molibdeno) y nitrato de níquel hexahidratado, impregnándose el material de soporte secado por pulverización, con una solución amoniacal de ella. El compuesto impregnado se secó a una tem



peratura de aproximadamente 210°C, y finalmente se oxidó en atmósfera de aire, a temperatura de aproximadamente 593°C, durante aproximadamente 1 hora. El catalizador acabado contenía 2,0% en peso de níquel y 16,0% en peso de molibdeno, presentes como óxidos, pero calculado como si estuvieran en forma de metal elemental, y presentó un tamaño de partícula comprendido entre aproximadamente 20 y aproximadamente 150 micras (aproximadamente 99,0% en peso de las partículas de catalizador tenían un tamaño menor de 150 micras).

Se soportó en la zona de reacción, sobre un disco de metal sinterizado, un total de 220 g del compuesto catalítico de níquel-molibdeno. La zona de reacción se fabricó con tubería de acero inoxidable tipo 304 (18-20 Cr, 8-11 Ni en Fe), de 4,82 cm de diámetro por 4,09 cm de diámetro interior, provisto en su parte inferior de un precalentador en espiral, alrededor del cual entrada el aceite, por la parte inferior. Mediante un trozo corto de tubo, la parte superior del precalentador se extendía a través de la placa sinterizada, estando cubierto el extremo del tubo por una campana o copa invertida que servía para evitar que el compuesto catalítico cayese a la zona de precalentamiento. Después de pasar por el tubo y por la campana, el material de carga parcialmente vaporizado entra en contacto con el catalizador y el hidrógeno, entrando este último en el reactor por un costado, ascendiendo alrededor de la sección de precalentamiento del aceite; el hidrógeno atraviesa la placa metálica sinterizada y fluidiza al lecho catalítico. Los productos de reacción y el exceso de hidrógeno continúan ascendiendo hasta una zo



na de terminación del contacto, fabricada con tubería de  
acero inoxidable tipo 316 (16-18 Cr, 10-14 Ni, 2-3 Mo en  
Fe), de 7,3 cm de diámetro exterior por 6,26 cm de diáme-  
tro interior. En esta zona, la velocidad del gas se redu-  
ce hasta aproximadamente la mitad de la velocidad en la  
propia zona de reacción, para que las partículas de cata-  
lizador arrastradas tiendan a volver a caer en la zona de  
reacción. Después de salir de la zona de reacción, los  
productos de reacción se hicieron pasar a través de ele-  
mentos filtrantes de metal sinterizado, para separar cual-  
quier cantidad de finos de catalizador que pudieran haber  
sido arrastrados. Los productos de reacción se enfriaron  
y llevaron a un separador de alta presión, desde el cual  
se pasó el producto hidrocarbonado líquido a un receptor,  
retirándose del separador el gas rico en hidrógeno a tra-  
vés de un lavador con agua, y recirculándolo al reactor.  
Para compensar la cantidad de hidrógeno consumido en el  
procedimiento y absorbido por el producto efluente normal-  
mente líquido, se añadió al gas de recirculación hidrógeno  
nuevo, determinado por la presión de funcionamiento dentro  
de la zona de reacción.

El sistema fijo-fluidizado antes descrito se  
hizo operar durante un período de 204 horas, las primeras  
cuatro de las cuales constituyeron la puesta en marcha de  
la unidad, dividiéndose las 200 restantes en 25 períodos  
de ensayo individuales de 8 horas. La velocidad espacial  
horaria, en peso, durante todo el período de ensayo, fue  
igual a 0,86, basado en una carga media de líquido, a la  
zona de reacción, de 190 g/hora (velocidad inferior igual  
a 184 y velocidad superior igual a 194). La presión de la



5 zona de reacción se mantuvo a aproximadamente 136 atm manom., por recirculación de hidrógeno, con compresión, comprendida entre 9,31 y 9,97 m<sup>3</sup>N por litro de carga líquida; en todo momento, la pureza del hidrógeno fue mayor de aproximadamente 90,0% en moles, estando comprendida aproximadamente entre 91,7 y 96,1% en moles durante la totalidad de las 204 horas.

10 En la siguiente tabla abreviada se presentan datos de siete de los períodos de ensayo de 8 horas, como representativos de la operación global:

Datos tabulados:

<u>Horas en funcionamiento</u>	<u>20</u>	<u>36</u>	<u>60</u>	<u>84</u>	<u>116</u>	<u>180</u>	<u>204</u>
Densidad a 15,6°C	--	--	0,8686	0,8702	0,8729	0,8745	--
Azufre, % en peso	0,32	--	0,52	0,62	0,87	1,00	--
Nitrógeno, ppm	881	--	1290	1490	1710	1790	--
Insolubles en pentano, % en peso	0,27	0,18	0,17	0,11	0,02	0,08	0,09
Metales, ppm	--	0,14	0,10	--	0,04	0,13	0,10





La operación se detuvo intencionadamente al  
terminar el 25º período de ensayo, o sea después de 204  
horas consecutivas de operación. Se observará que aunque  
la concentración de material asfáltico insoluble en pen  
5 tano está considerablemente por debajo de un nivel de  
0,5% en peso, siendo por término medio aproximadamente  
igual a 0,13% durante la totalidad del período de opera-  
ción, y la concentración de compuestos organo-metálicos  
está bien por debajo del límite de 0,5 ppm, la temperatu-  
10 ra de operación se ha elevado un total de aproximadamente  
13,8°C, y además que la densidad a 15,6°C del producto  
efluente normalmente líquido presenta un aumento. Además,  
los compuestos sulfurados y nitrogenados que quedan en el  
producto efluente normalmente líquido han aumentado consi-  
15 derablemente, desde 0,32% en peso de azufre y 881 ppm de  
nitrógeno. La combinación de estos cuatro factores indica  
que en el compuesto catalítico se está acumulando mate-  
rial asfáltico sin reaccionar, a velocidad aumentada, y  
que el compuesto catalítico está experimentando lentamen-  
20 te una pérdida de su actividad de hidrogenación/hidrocra-  
queo. Es decir, como se ha indicado antes, la capacidad  
del catalizador para efectuar la eliminación destructiva  
de los compuestos nitrogenados y sulfurados está estorba-  
da por la presencia de excesivas cantidades de los asfal-  
25 tenos insolubles en pentano, así como de los compuestos  
organo-metálicos. A medida que el catalizador empieza a  
perder actividad, como resultado de la acumulación de asfal-  
tenos sin reaccionar, su capacidad para eliminar azufre y  
nitrógeno es afectada inicialmente, seguido por una inca-  
30 pacidad en aumento para eliminar metales y convertir los



insolubles en pentano. Así, se decidió interrumpir la operación, a pesar de que el compuesto catalítico continuaba funcionando aceptablemente respecto a la fracción insoluble en pentano y a la eliminación de compuestos organometálicos.

5

Durante todo el período de ensayo se cargaron en la unidad 37.476 g del aceite crudo ácido de Wyoming estabilizado; de esta cantidad se recuperaron 36.183 g de producto efluente normalmente líquido. Esto asciende a una recuperación del 96,5% en peso, lo que indica una pérdida de solo 3,5% en peso de la carga total, a hidrocarburos gaseosos ligeros, sulfuro de hidrógeno y coque.

10

El catalizador se separó de la zona de reacción en cantidad de 390 g, lo que indica que el catalizador había absorbido aproximadamente 170 g de material hidrocarbonado insoluble. Es significativo que este material adicional ascienda simplemente a 0,5% en peso de la carga total a la unidad.

15

#### Ejemplo 2

20

El compuesto catalítico, retirado de la zona de reacción después de la terminación del período de ensayo descrito en el Ejemplo 1, se dispone en la zona de reacción como antes, y se hace circular hidrógeno a través de él, en cantidad de aproximadamente 8,9 m<sup>3</sup>N/litro, bajo una presión de recirculación de compresión aproximadamente igual a 136 atm manom. La temperatura de operación se aumenta más allá del máximo nivel deseable cuando se está tratando el material de carga, una temperatura de 419°C, hasta un nivel de aproximadamente 454°C. Después de un pe

25

30



ríodo de aproximadamente media hora, el hidrocarburo normalmente líquido aparece en el separador de alta presión en el que se introduce el efluente total de la zona de reacción. Ello indica que el material carbonoso absorbido en el compuesto catalítico está siendo eliminado por la corriente de hidrógeno que fluye rápidamente, por estar sometido a reacciones tanto de craqueo térmico como de hidrocrqueo. La temperatura se eleva lentamente hasta un nivel de aproximadamente 482°C, y se mantiene a este nivel hasta el momento en que ya no aparece más producto adicional normalmente líquido en el separador de hidrógeno a presión, o hasta que el análisis de la corriente gaseosa de salida indica una composición virtualmente idéntica a la que se está empleando como corriente de recirculación rica en hidrógeno. En tal momento, continuando el flujo de hidrógeno, se reduce la temperatura desde un nivel de aproximadamente 482°C hasta aproximadamente 399°C, antes de volver a introducir el material de carga. Luego se continúa la operación como se describe en el Ejemplo 1, y el análisis indica la eliminación sustancialmente total del material asfáltico insoluble en pentano y de los compuestos organo-metálicos.

Los ejemplos anteriores ilustran el método por el que se efectúa el procedimiento de la presente invención. El producto efluente normalmente líquido, recuperado con rendimiento muy aceptable, basado en el material de carga, está virtualmente exento de material insoluble en pentano y de compuestos organo-metálicos. Por tanto, es extremadamente adecuado como material de carga para un procedimiento que trabaje a condiciones significativamen-



te más severas, para efectuar la eliminación destructiva total de los compuestos sulfurados y nitrogenados restantes. Así, el método de la presente invención se adapta fácilmente a un procedimiento de múltiples etapas que, como  
5 será reconocido por las personas versadas en la técnica de la refinación de petróleos, conduciría directamente a gasolina y aceite diesel limpios, estando el último lo suficientemente limpio para ser usado inmediatamente como  
10 aceite diesel, de motores de propulsión a chorro, o combustible.

#### N O T A

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

- 15 1.- Un procedimiento para hidrorrefinar aceite crudo de petróleo y otros materiales de carga de aceite pesado, que contienen contaminantes asfálténicos y organo-metálicos, haciendo reaccionar dicho material de carga con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación por adsorción, y a una temperatura menor que  
20 aquella a la que tiene lugar el craqueo térmico de los asfaltenos, caracterizado porque la temperatura de dicho catalizador, cuando éste ha acumulado de aproximadamente  
24 20% en peso a aproximadamente 50% en peso de asfaltenos,



se eleva al menos hasta un nivel en el que se efectúa el craqueo térmico de los asfaltenos, y la temperatura elevada se mantiene allí hasta que dichos asfaltenos son craqueados y se recuperan los resultantes hidrocarburos normalmente líquidos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno se hace ascender a través del catalizador de hidrogenación por adsorción, para mantener a dicho catalizador en estado fluidizado.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se interrumpe el flujo del material de carga, pero continuando el flujo ascendente de hidrógeno, durante el craqueo térmico de los asfaltenos al nivel elevado de temperatura.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los productos de craqueo de los contaminantes asfálticos son separados de las partículas del catalizador por el flujo ascendente de hidrógeno.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura del catalizador se mantiene entre aproximadamente 385 y aproximadamente 419°C durante la hidrorrefinación, y dicha temperatura se eleva hasta más de 420°C y al menos en cantidad de aproximadamente 15°C, y hasta aproximadamente 482°C, durante el craqueo de los contaminantes asfálticos.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se separa y trata químicamente una pequeña corriente derivada de catali-



zador, para convertir a una forma volátil los contaminantes organo-metálicos presentes en ella, devolviendo dicho catalizador a la reacción de hidrorrefinación.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las rei  
vindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la refinación del material de carga que contiene asfaltenos se efectúa con un catalizador que contiene al menos un componente me  
tálico catalítico, elegido de los grupos VB, VIB y VIII de la tabla periódica.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7,  
caracterizado porque la refinación se efectúa con un cata  
lizador que contiene al menos un componente metálico cata  
lítico del grupo del vanadio, molibdeno y níquel.

15 9.- Un procedimiento para hidrorrefinar aceite  
crudo de petróleo y otros materiales de carga de aceite  
pesado.

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

20 Esta Memoria consta de veintiocho hojas escri  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.