

337559

P.- 34.336

P 6089 Sp



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR POR HIDROGENACION UN ACEITE
HIDROCARBONADO QUE CONTIENE COMPUESTOS DE NITROGENO Y, OPCIO
NALMENTE, COMPUESTOS DE AZUFRE"

337559



P-34336

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir por hidrogenación un aceite hidrocarbonado que contiene compuestos de nitrógeno y, opcionalmente, compuestos de azufre, donde el aceite se pone en contacto con un catalizador, a temperatura y presión elevadas, en presencia de hidrógeno, y el producto de reacción formado se enfría en al menos dos etapas, y se condensa parcialmente, tras lo cual éste último se divide en una mezcla gaseosa y una mezcla hidrocarbonada líquida, la mezcla hidrocarbonada líquida se somete a separación con vapor de agua, y el vapor de agua es condensado después de la separación.

Cuando se tratan con hidrógeno aceites hidrocarbonados que contienen compuestos orgánicos de nitrógeno, estos últimos son convertidos, al menos parcialmente, en los hidrocarburos correspondientes y NH_3 . El hidrógeno, o el gas que contiene hidrógeno, usado para efectuar el tratamiento con hidrógeno, contiene usualmente una pequeña cantidad de cloro o compuestos de cloro. Estos últimos son convertidos en HCl durante el tratamiento con hidrógeno. El NH_3 y HCl resultantes se combinan, formando NH_4Cl .

Si los aceites hidrocarbonados contienen también compuestos orgánicos de azufre, estos últimos son convertidos, durante un tratamiento con hidrógeno, 13.2.67.

337559



en los hidrocarburos correspondientes y H_2S . Este H_2S se combina con el NH_3 formado simultáneamente, formando $(NH_4)_2S$ y polisulfuros amónicos.

El producto de reacción del procedimiento de tratamiento con hidrógeno se enfría usualmente en al menos dos etapas. Después de pasar una o más etapas de enfriamiento, el NH_4Cl y/o $(NH_4)_2S$ y/o polisulfuros amónicos resultantes se depositan en el interior de la unidad en que tiene lugar el tratamiento con hidrógeno. Al cabo de algún tiempo esto provoca obturaciones en la unidad, de forma que se ha de interrumpir el tratamiento con hidrógeno. Entonces se ha de poner fuera de servicio la unidad, y se ha de limpiar el interior. Durante el tiempo necesario para la limpieza no se puede usar la unidad, y esto es muy poco atractivo desde el punto de vista de la economía. Además, se depositan sales amónicas en las válvulas del compresor mediante el cual se hace circular el gas rico en hidrógeno requerido para el procedimiento de tratamiento con hidrógeno. Esto tiene un efecto adverso sobre el funcionamiento del compresor, de manera que al cabo de algún tiempo no puede llevar al gas rico en hidrógeno hasta la presión requerida. El depósito de sal en las válvulas del compresor provoca además la corrosión de las válvulas, de forma que se han de renovar prematuramente. También

13.2.67.

337559



tiene lugar corrosión en otras partes de la unidad,
tal como en el enfriador de producto.

Se ha hallado ahora que todas estas difi-
cultades se pueden evitar en un aparato para tratar
5 con hidrógeno, inyectando agua en el producto de reac-
ción, entre las etapas en que se enfría este último.

Por tanto, la invención se refiere a un
procedimiento para convertir por hidrogenación aceite
hidrocarbonado que contiene compuestos de nitrógeno y,
10 opcionalmente, compuestos de azufre, donde el aceite
se pone en contacto con un catalizador, en presencia
de hidrógeno, a temperatura y presión elevadas, y el
producto de reacción formado se enfría en al menos dos
etapas, y se condensa parcialmente, tras lo cual este
15 último es dividido en una mezcla gaseosa y una mezcla
hidrocarbonada líquida, la mezcla hidrocarbonada líquida
se somete a separación con vapor de agua, y el va-
por de agua se condensa después de la separación, ca-
racterizado porque al menos parte del agua así formada
20 se inyecta en dicho producto de reacción, entre las
etapas en que se enfría este último; el agua es separa-
da de la mezcla gaseosa y mezcla hidrocarbonada des-
pués de dicho enfriamiento y condensación parcial; es-
te agua es mezclada con el agua formada del vapor de
25 agua originado en la separación de la mezcla hidrocar-

13.2.67.

337559



bonada, tras lo cual parte del agua combinada es retirada, y otra parte es inyectada en dicho producto de reacción.

5 Se puede inyectar en el producto de reacción agua desmineralizada, y/o agua de alimentación de calderas, en vez del agua formada por condensación del vapor de agua usado para someter a separación la mezcla hidrocarbonada líquida. Sin embargo, el agua desmineralizada y el agua de alimentación de calderas son bastante
10 te caras, de forma que su uso elevaría considerablemente el coste de la conversión por hidrogenación. Usando el agua obtenida del vapor de agua separador, para ser inyectada en el producto de reacción, en el procedimiento de la invención, se evitan los costes de una
15 cantidad adicional de agua de alimentación de calderas o agua desmineralizada.

Además, si se inyectase una cantidad adicional de agua de alimentación de calderas o agua desmineralizada, este agua habría de ser también separada
20 del sistema de tratamiento con hidrógeno. Sin embargo, este agua no se puede verter simplemente a aguas abiertas, ya que puede contener una cantidad considerable de H_2S , formado durante la conversión por hidrogenación, que contaminaría a las aguas abiertas en magnitud
25 tud considerable. Por tanto, antes de que se pueda ver
13.2.67.

337559³



ter el agua, se ha de eliminar primero el H_2S del agua. Esta purificación de una cantidad adicional de agua aumentaría también sustancialmente el coste total de la conversión por hidrogenación.

5 Sin embargo, en el procedimiento según la invención solo se necesita purificar una cantidad de agua igual a la cantidad de vapor de agua separador (expresadas ambas en unidades de peso). En consecuen-
10 cía, en el procedimiento según la invención se evitan los costes implicados en la purificación de una canti-
dad adicional de agua de alimentación de calderas o agua desmineralizada.

La conversión por hidrogenación del aceite hidrocarbonado se efectúa preferiblemente a una tempe-
15 ratura de 250 a 460°C, presión de 10 a 500 kg/cm², es-
pecialmente de 10 a 210 kg/cm², velocidad espacial ho-
raria de líquido de 0,2 a 10 litros de aceite por hora por litro de catalizador, y relación molar entre hidró-
geno y aceite de 0,1 a 50.

20 El procedimiento según la invención se pue
de usar de forma muy adecuada para desulfurar aceites hidrocarbonados. El craqueo hidrogenante de aceites hi
drocarbonados se puede efectuar ventajosamente según el procedimiento de la invención.

25 La mezcla hidrocarbonada líquida que queda
13.2.67.

337559



después de retirar los componentes gaseosos del produc
to de reacción de la conversión por hidrogenación, se
somete a separación mediante vapor de agua, para eli-
minar impurezas disueltas en la mezcla, tal como H₂S.
5 Para esta operación de separación se usa preferiblemen
te una cantidad de 0,01 a 0,05 kg de vapor de agua por
kg de aceite hidrocarbonado usado como material de par
tida.

Luego se condensa el vapor de agua, quedan
10 do en estado gaseoso parte de las impurezas retiradas
de la mezcla hidrocarbonada líquida, y disolviéndose
otra parte en el agua formada. Las impurezas gaseosas
se eliminan del sistema y se hacen inocuas de la forma
usual. También se vierte del sistema parte del agua
15 formada. Preferiblemente se purifica, antes de ser des
cargada a aguas abiertas. La parte restante de agua se
inyecta en el producto de reacción de la conversión
por hidrogenación, entre etapas en las que este produc
to de reacción es enfriado y condensado parcialmente.

20 Después, la mezcla de producto de reacción
y agua se enfría más y se condensa. Luego se divide en
una mezcla gaseosa, una mezcla hidrocarbonada líquida,
y una fase acuosa.

La fase acuosa se combina con el agua que
25 se forma por condensación del vapor de agua usado para
13.2.67.



337559

someter a separación la mezcla hidrocarbonada. Preferiblemente se vierte del sistema una cantidad de 10 a 90% del agua combinada. Se descarga a aguas abiertas, preferiblemente después de ser purificada.

5 Una cantidad preferida de 90 a 10% del agua combinada es recirculada a un punto situado entre las etapas en las que el producto de reacción de la conversión por hidrogenación se enfría y condensa parcialmente, y allí es inyectada al producto de reacción. De esta forma se mezcla con el producto de reacción preferiblemente una cantidad de 0,005 a 0,06 kg de agua por kg del aceite hidrocarbonado usado como material de partida.

10 En los procedimientos para convertir por hidrogenación aceites hidrocarbonados es habitual dejar que el producto de reacción intercambie calor, en una o más etapas, con el aceite hidrocarbonado usado como material de partida, y enfriar luego el producto de reacción, con agua de enfriamiento o con aire, en una o más etapas. Cuando se deja que el producto de reacción intercambie calor, al menos en dos etapas, con el aceite hidrocarbonado usado como material de partida, preferiblemente se inyecta en el producto de reacción parte del agua combinada, entre las etapas en que este producto de reacción es enfriado con el aceite hidro-

15

20

25

13.2.67.

337559



carbonado usado como material de partida. Según una
realización particularmente preferida de la invención,
parte del agua combinada se inyecta en el producto de
reacción entre la(s) etapa(s) en que el producto de
5 reacción es enfriado con el aceite hidrocarbonado usa-
do como material de partida y la(s) etapa(s) en que es
enfriado con el agua de enfriamiento o aire.

Como ya se ha descrito en lo que antecede,
la mezcla de producto de reacción y agua se enfría
10 más y se condensa, y esta mezcla se divide luego en
una mezcla gaseosa, una mezcla hidrocarbonada líquida
y una fase acuosa. Esta separación se puede efectuar
de forma adecuada en una etapa, a presión de 15 a 40
kg/cm² abs. Sin embargo, se prefiere efectuar la sepa-
15 ración entre la mezcla gaseosa y la mezcla hidrocarbo-
nada líquida en dos etapas, con una presión de primera
etapa de 40 a 200 kg/cm² abs. y una presión de segunda
etapa de 3 a 25 kg/cm² abs., separándose el agua de la
mezcla gaseosa y mezcla hidrocarbonada en la primera
20 etapa.

En unidades ya existentes para la conver-
sión por hidrogenación de aceites hidrocarbonados, es
difícil proporcionar medios para separación de agua al
recipiente en que se efectúa la primera separación a
25 alta presión (preferiblemente de 40 a 200 kg/cm² abs.).
13.2.67.

337559



Este recipiente tiene una pared gruesa, y es casi imposible recocer de forma satisfactoria la soldadura que se forma cuando se suelda al recipiente una tubería de descarga para retirar el agua separada. Sin embargo, para obtener una unión fuerte es absolutamente esencial que la soldadura sea recocida. Por tanto, cuando se aplica la invención es aconsejable separar el agua en la segunda etapa, cuando se usan unidades existentes de conversión por hidrogenación en las que la mezcla gaseosa se separa de la mezcla hidrocarbonada líquida en dos etapas. De hecho, la segunda etapa de separación se efectúa a baja presión (preferiblemente de 3 a 25 kg/cm² abs.), y por tanto puede tener lugar en un recipiente de pared relativamente delgada, en el que se puede soldar una tubería de descarga de agua sin grandes dificultades. Sin embargo, las unidades nuevas que se hayan de construir se diseñan siempre, preferiblemente, de tal forma que el agua se pueda separar en la primera etapa de separación.

La mayor parte de los compuestos de azufre presentes en el aceite hidrocarbonado usado como material de partida se convierten en los hidrocarburos correspondientes, y sulfuro de hidrógeno, durante el tratamiento con hidrógeno. Una parte del sulfuro de hidrógeno se disuelve en el agua inyectada en el producto

13.2.67.

337559



de reacción. Después de haberse condensado parcialmente el producto de reacción, este sulfuro de hidrógeno y agua son separados de la mezcla gaseosa y mezcla hidrocarbonada.

5 Otra parte del sulfuro de hidrógeno permanece en la mezcla gaseosa. Esta mezcla gaseosa se puede recircular al procedimiento de hidrogenación, posiblemente después de ser purificada.

10 El resto del sulfuro de hidrógeno se disuelve en la mezcla hidrocarbonada líquida. Cuando la mezcla hidrocarbonada líquida se está sometiendo a separación con vapor de agua, este sulfuro de hidrógeno es absorbido en el vapor de agua, en forma gaseosa. Después de la condensación del vapor de agua, parte
15 del sulfuro de hidrógeno permanece en estado gaseoso. El resto se disuelve en el agua formada.

El agua separada de la mezcla gaseosa y mezcla hidrocarbonada líquida se combina con el agua formada por condensación del vapor de agua usado para someter a separación la mezcla hidrocarbonada. Este
20 mezclado se efectúa preferiblemente a presión reducida (de 1 a 2 kg/cm² abs.), de forma que gran parte del sulfuro de hidrógeno gaseoso disuelto en el agua es liberado entonces. Este gas se retira del sistema de con
25 versión por hidrogenación, y preferiblemente es tratado
13.2.67.

337559



do para obtener azufre.

Parte del agua combinada es recirculada a un punto entre las etapas en que el producto de reacción es enfriado y condensado parcialmente, y allí es inyectada en el producto de reacción. El resto del agua combinada, cuya cantidad en peso es preferiblemente igual a la cantidad en peso de vapor de agua usada para someter a separación la mezcla hidrocarbonada líquida, se retira del sistema de conversión por hidrogenación. Esta cantidad de agua, que contiene sulfuro de hidrógeno, preferiblemente no se vierte simplemente a aguas abiertas, ya que ello produciría considerables problemas de contaminación del agua y del aire, sino que, en lugar de ello, el sulfuro de hidrógeno es eliminado de este agua y tratado para obtener azufre. Esta eliminación es asunto costoso. Por tanto, es aconsejable restringir lo más posible la cantidad de agua que contiene azufre, y la concentración de sulfuro de hidrógeno en este agua. Esto se consigue, en el procedimiento según la invención, asegurando por una parte que el mezclado del agua formada por condensación del vapor de agua separador, y el agua separada de la mezcla hidrocarbonada líquida y la mezcla gaseosa, se efectúa a baja presión, de manera que la mayor parte del sulfuro de hidrógeno allí disuelto sale en estado gaseoso, y

13.2.67.

337559



así es separado, preferiblemente para preparar azufre, y, por otra parte, inyectando en el producto de reacción parte del agua combinada, de manera que solo se ha de retirar una parte de la misma a una unidad de pu
5 rificación. Este agua descargada sirve también para eliminar del sistema de conversión por hidrogenación las sales formadas en el sistema, tal como NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y polisulfuros amónicos, que están disueltas en este agua.

10 La invención se ilustrará más, a continuación, por referencia al dibujo diagramático adjunto, en el que, en general, no se muestra ningún equipo auxiliar, tal como válvulas, bombas, instrumentos de control, etc.

15 En la fig. 1 del dibujo se muestra diagramáticamente un procedimiento para desulfurar por hidrogenación un aceite hidrocarbonado, en el que se hace uso de la presente invención.

Un aceite hidrocarbonado que contiene com-
20 puestos de nitrógeno y compuestos de azufre se combina en una tubería 1 con una mezcla, suministrada por una tubería 3, de hidrógeno nuevo, suministrado por una tubería 4, e hidrógeno recirculado suministrado por una tubería 5, y la mezcla de aceite e hidrógeno se hace
25 pasar a un cambiador de calor 2. En este cambiador de
13.2.67.

337559



calor, un producto desulfurado, que se ha suministrado por una tubería 10 desde un reactor 9 de desulfuración, intercambia calor con el aceite hidrocarbonado usado como material de partida, el hidrógeno nuevo y el hidrógeno recirculado, de forma que estos últimos son precalentados. El hidrógeno nuevo se origina en un reformador catalítico, y contiene una pequeña cantidad de compuestos de cloro. La mezcla de aceite e hidrógeno se lleva por una tubería 6 a un horno 7, en el que se lleva hasta la temperatura de reacción.

La mezcla de aceite/hidrógeno se lleva luego por una tubería 8 al reactor 9 de desulfuración, donde el aceite es hidrodesulfurado, preferiblemente a temperatura de 300 a 425°C, presión de 20 a 80 kg/cm² abs., velocidad espacial horaria de líquido de 1 a 4 kg de aceite por hora por litro de catalizador, y con relación molar entre hidrógeno y aceite de 0,1 a 50. El producto de desulfuración se lleva por la tubería 10 al cambiador de calor 2, donde es enfriado mediante el aceite hidrocarbonado usado como material de partida. Luego se lleva el producto por una tubería 11 a un enfriador 12, donde se enfría, preferiblemente hasta una temperatura de 20 a 60°C. En la tubería 11 se inyecta, por la tubería 26, agua procedente de un recipiente 24 colector. En el agua inyectada en la tubería

13.2.67.

337559



11 se disuelven el NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y polisulfuros amó-
nicos formados durante la desulfuración, del aceite
hidrocarbonado que contiene compuestos de nitrógeno y
azufre y del gas rico en hidrógeno que contiene compues-
5 tos de cloro. La mezcla de hidrocarburos, hidrógeno,
 H_2S y agua se lleva por una tubería 13 a un separador
14, donde es dividida en una mezcla gaseosa rica en
hidrógeno, una mezcla hidrocarbonada y una fase acuosa,
preferiblemente a una presión de 15 a 40 kg/cm^2 abs.
10 La mezcla gaseosa es recirculada por la tubería 5 a la
tubería 3, donde se mezcla con hidrógeno nuevo proce-
dente de la tubería 4. La fase acuosa se lleva por una
tubería 17 al recipiente 24 colector. La mezcla hidro-
carbonada se lleva por una tubería 16 a un separador
15 18. En este separador se somete a separación la mezcla,
preferiblemente a presión de 1 a 2 kg/cm^2 abs., con
vapor de agua suministrado por una tubería 19. La mez-
cla hidrocarbonada desulfurada y sometida a separación
con vapor de agua se retira del sistema por una tube-
20 ría 20. El vapor de agua y sulfuro de hidrógeno, H_2 ,
metano, etano, propano y butano separados de la mezcla
hidrocarbonada, se llevan por una tubería 21 a un con-
densador 22, donde el vapor de agua es condensado me-
diante agua de enfriamiento o aire. El agua resultante,
25 y los componentes gaseosos no condensados, se llevan
13.2.67.

337559



por una tubería 23 al recipiente 24 colector. En este
recipiente, el agua suministrada por la tubería 17,
desde el separador 14, es mezclada con el agua forma-
da en el condensador 22, preferiblemente a una presión
de 1 a 2 kg/cm² abs. Durante esta etapa de mezclado,
se libera sulfuro de hidrógeno gaseoso. Por la tubería
27, para seguir tratándola, se retira una mezcla gaseo-
sa consistente en vapor de agua, sulfuro de hidrógeno,
H₂, metano, etano, propano y butano. Parte del agua
recogida en el recipiente 24 colector se recircula por
la tubería 26 a la tubería 11, donde es inyectada en
el producto de reacción, y otra parte del agua es des-
cargada del sistema por una tubería 25. El NH₄Cl,
(NH₄)₂S y polisulfuros amónicos formados durante la
desulfuración se retiran del sistema en el agua verti-
da por la tubería 25.

En la fig. 2 del dibujo se muestra diagra-
máticamente un procedimiento para el craqueo por hidro-
genación de un aceite hidrocarbonado, en el que se ha-
ce uso de la invención.

Una mezcla de hidrógeno nuevo, sumministra-
do por una tubería 6, e hidrógeno recirculado, proce-
dente de una tubería 7, es combinada, mediante una tu-
bería 5, con un aceite hidrocarbonado suministrado por
una tubería 1, y que contiene compuestos de azufre y
13.2.67.

337559



5 nitrógeno. El hidrógeno nuevo se origina en un reformador catalítico, y contiene una pequeña proporción de compuestos de cloro. La mezcla de aceite e hidrógeno se lleva a un cambiador de calor 2, en el que es precalentada por un producto craqueado que se suministra desde un reactor 11, por una tubería 12, cambiador de calor 4 y tubería 13. La mezcla se lleva por una tubería 3 al cambiador de calor 4, en el que es precalentada más mediante el producto craqueado del reactor 11.

10 La mezcla de aceite e hidrógeno se lleva por una tubería 8 a un horno 9, en el que es calentada hasta la temperatura de reacción. La mezcla caliente de aceite/hidrógeno fluye por una tubería 10 al reactor 11, que contiene un catalizador. El aceite hidrocarbonado es

15 hidrocraqueado en el reactor 11, preferiblemente a una temperatura de 250 a 425°C y presión de 70 a 200 kg/cm² abs., con velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a 4 kg de aceite por hora por litro de catalizador, y relación molar entre hidrógeno y aceite de 1 a 50. Los

20 compuestos de azufre y nitrógeno son convertidos entonces en los hidrocarburos correspondientes, y H₂S y NH₃, respectivamente. Los compuestos de cloro del hidrógeno son convertidos en HCl. En el producto de reacción se forman NH₄Cl, (NH₄)₂S y polisulfuros amónicos, como resultado de la reacción de NH₃ con H₂S y HCl. El producto

25 13.2.67.

337559



to de reacción se lleva por la tubería 12 al cambiador de calor 4, en el que se enfría mediante el aceite hidrocarbonado usado como material de partida. El producto de reacción se lleva luego por la tubería 13 al cambiador de calor 2, en el que se enfría más, mediante el aceite hidrocarbonado usado como material de partida. En la tubería 13 se inyecta agua suministrada por la tubería 31, desde un recipiente 29 colector. El NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y polisulfuros amónicos formados se disuelven en este agua. La mezcla de hidrógeno, H_2S , hidrocarburos y agua se lleva por una tubería 14 a un enfriador 15, en el que la mezcla se enfría hasta una temperatura preferiblemente de 20 a 60°C. Esto provoca la condensación parcial de la mezcla. Esta última fluye luego por una tubería 16 a un primer separador 17. En este separador es dividida a alta presión, preferiblemente a una presión de 70 a 200 kg/cm^2 abs., en un gas que contiene hidrógeno, que se recircula por la tubería 7, una fase acuosa, que se lleva por una tubería 19 al recipiente 29 colector, y una mezcla hidrocarbonada líquida que aún contiene H_2S disuelto. La mezcla hidrocarbonada líquida se lleva por una tubería 18 a un segundo separador 20. En este separador se separa de la mezcla hidrocarbonada líquida un gas que contiene H_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 y C_4H_{10} , a presión reducida, pre-
13.2.67.

337559



feriblemente a una presión de 3 a 25 kg/cm² abs. El gas se retira del sistema por una tubería 22, para seguir siendo tratado. La mezcla hidrocarbonada líquida se lleva por una tubería 21 a un separador 23, en el que es sometida a separación con el vapor de agua suministrado por una tubería 24. El H₂, H₂S, metano, etano, propano y butano restantes son separados de la mezcla hidrocarbonada líquida mediante el vapor de agua, y se llevan, junto con el vapor de agua, por una tubería 26 a un condensador 27, en el que se condensa el vapor de agua. La mezcla hidrocarbonada purificada se retira del sistema por una tubería 25.

El agua formada por condensación del vapor de agua se lleva al recipiente 29 colector, junto con el H₂, H₂S, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ y C₄H₁₀. En este recipiente colector, el agua es mezclada con el agua suministrada desde el separador 17 por la tubería 19. Parte del agua combinada es recirculada por la tubería 31 a la tubería 13, donde es inyectada en el producto de reacción. Otra parte es retirada del sistema por una tubería 32, junto con el NH₄Cl, (NH₄)₂S y polisulfuros amónicos formados durante el hidrocraqueo. Una mezcla gaseosa, consistente en H₂S, que en parte ha sido liberado del agua suministrada por la tubería 16 y en parte suministrado por una tubería 28, y de CH₄, C₂H₆, C₃H₈,
13.2.67.

337559



C_4H_{10} , H_2 y vapor de agua, se retira del sistema por una tubería 30, para seguir siendo tratada.

La invención se aclarará más, a continuación, por referencia a los ejemplos siguientes.

5

Ejemplo

Una cantidad de 31.000 kg/hora de un aceite hidrocarbonado que tenía un punto inicial de ebullición de 300°C y un punto final de ebullición de 350°C, y que contenía 1,8% en peso de azufre, en forma de compuestos de azufre, y 0,030% en peso de nitrógeno, en forma de compuestos de nitrógeno, se hidrodesulfuró en una unidad que se muestra diagramáticamente en la fig. 1. Por la tubería 1, el aceite se combinó con una mezcla suministrada por la tubería 3, y consistente en 750 kg/hora de gas nuevo que contiene hidrógeno, suministrado por la tubería 4, y 1680 kg/hora de gas recirculado que contiene hidrógeno, suministrado por la tubería 5, y la mezcla de aceite e hidrógeno se llevó al cambiador de calor 2. En este cambiador de calor se calentó la mezcla de aceite/hidrógeno hasta una temperatura de 305°C, mediante un producto desulfurado suministrado desde el reactor 9 de desulfuración, por la tubería 10, y que se enfrió desde 380°C hasta 155°C durante el intercambio de calor. El gas nuevo que contiene

13.2.67.

337559



ne hidrógeno se obtuvo de un reformador catalítico. Con
tenía 0,002% en peso de cloro, en forma de compuestos
de cloro, y 14,8% en peso de hidrógeno. El gas recircu
lado contenía 12,2% en peso de hidrógeno.

5 La mezcla de aceite e hidrógeno se llevó
por la tubería 6 al horno 7, en el que se calentó has-
ta una temperatura de 355°C. La mezcla de aceite/hidró
geno se llevó por la tubería 8 al reactor 9 de desulfu
ración, que contenía 8300 kg de catalizador que compren
10 día 2,0% en peso de Co, 8,4% en peso de Mo y 76,5% en
peso de Al₂O₃. El aceite se hidrodeshulfuró a una tempe
ratura de 380°C, presión de 51 kg/cm² abs., velocidad
espacial horaria de líquido igual a 2,8 kg de aceite
por hora por litro de catalizador, y con una relación
15 molar entre hidrógeno y aceite igual a 1,4. El produc-
to de desulfuración se llevó por la tubería 10 al cam-
biador de calor 2, en el que se enfrió hasta 155°C.
Luego se llevó por la tubería 11 al enfriador 12, en
el que se enfrió con aire hasta una temperatura de 50°C.
20 Por la tubería 26 se inyectó en la tubería 11 una can-
tidad de 2080 kg/hora de agua, suministrada desde el re
cipiente 24 colector. En este agua se disolvió una can
tidad agregada de 12 kg/hora de NH₄Cl, (NH₄)₂S y poli-
sulfuros amónicos. Estos compuestos se habían formado
25 durante la desulfuración, a partir de los compuestos de
13.267.



337559

azufre y nitrógeno presentes en el aceite, y los compuestos de cloro del gas que contiene hidrógeno.

La mezcla de H_2S , hidrocarburos, hidrógeno y agua se llevó por la tubería 13 al separador 14, donde se dividió en una mezcla gaseosa rica en hidrógeno (1680 kg/hora), una mezcla hidrocarbonada (31.738 kg/hora) y una fase acuosa (2092 kg/hora), a presión de 49 kg/cm^2 abs. La mezcla gaseosa se recirculó por la tubería 5 a la tubería 3, donde se mezcló con hidrógeno nuevo de la tubería 4. La fase acuosa se llevó por la tubería 17 al recipiente 24 colector. La mezcla hidrocarbonada se llevó por la tubería 16 al separador 18, donde se sometió a separación con 920 kg/hora de vapor de agua, a presión de $1,5 \text{ kg/cm}^2$ abs. La mezcla hidrocarbonada desulfurada y sometida a separación con vapor de agua (30.450 kg/hora) se retiró del sistema por la tubería 20. Esta mezcla hidrocarbonada contenía 0,3% en peso de azufre y 0,015% en peso de nitrógeno.

Unas cantidades de 805 kg/hora de vapor de agua, 478 kg/hora de sulfuro de hidrógeno, y una cantidad agregada de 925 kg/hora de H_2 , metano, etano, propano y butano, se llevaron por la tubería 21 al condensador 22, donde se condensó el vapor de agua mediante agua de enfriamiento. Una cantidad de 788 kg/hora de agua que se había formado, y 1420 kg/hora de componentes.

13.2.67.

337559



tes gaseosos, se llevó por la tubería 23 al recipiente
24 colector. En este recipiente, el agua suministrada
desde el separador 14 por la tubería 17 se mezcló, a
una presión de $1,5 \text{ kg/cm}^2$ abs., con el agua formada en
5 el condensador 22. Durante esta operación de mezclado
se liberaron 476 kg/hora de sulfuro de hidrógeno gaseo-
so. Una mezcla gaseosa que comprendía 476 kg/hora de
sulfuro de hidrógeno, y una cantidad agregada de 942 kg/
hora de H_2 , metano, etano, propano, butano y vapor de
10 agua, se retiró por la tubería 27, para seguir siendo
tratada. Una cantidad de 2080 kg/hora del agua recogi-
da en el recipiente 24 colector, se recirculó por la
tubería 26 a la tubería 11, en la que fue inyectada en
el producto de reacción; el resto de este agua (802
15 kg/hora) se vertió del sistema por la tubería 25. Una
cantidad agregada de 12 kg/hora de NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y po-
lisulfuros amónicos, y 1,5 kg/hora de H_2S , todos ellos
formados durante la desulfuración, se retiró del siste-
ma con el agua, por la tubería 25.

20 Durante la operación no hubo obturaciones
en el equipo, de forma que la unidad trabajó continua-
mente durante más de 500 días. Además, no hubo depósi-
tos de sal en las válvulas del compresor de gas de re-
circulación, con el resultado de que fue posible mante-
25 ner sin interrupción la presión requerida en la unidad,

13.2.67.

337559



y que no hubo corrosión en las válvulas. El enfriador 12 no fue tampoco afectado por corrosión.

Experimento comparativo A

Una cantidad igual de un aceite hidrocar-
5 bonado similar fue desulfurada bajo las mismas condi-
ciones descritas en el ejemplo, con referencia a la
fig. 1. Sin embargo, no se inyectó agua en la tubería
11, y todo el agua suministrada al recipiente 24 co-
lector fue retirada por la tubería 25. Al cabo de ha-
10 ber estado en funcionamiento la unidad de desulfura-
ción durante 24 horas hubo que pararla, ya que la can-
tidad de gas de recirculación había descendido a 0. Se
halló que se había depositado una cantidad considera-
ble de sales amónicas en las válvulas del compresor de
15 gas de recirculación. Este fenómeno se halló repetida-
mente. Además, hubo corrosión en el enfriador del pro-
ducto (enfriador 12 de la fig. 1). Todo ello implicó
una pérdida económica considerable.

Experimento comparativo B

20 Una cantidad igual de un aceite hidrocarbo-
nado similar se desulfuró bajo las mismas condiciones
descritas en el Ejemplo 1, con referencia a la fig. 1.
Sin embargo, el agua separada en el separador 14 no se
llevó por la tubería 17 al recipiente 24 colector, si-
25 no que se descargó directamente del sistema, por una
13.2.67.



337559

tubería que no se muestra en la fig. 1. Además, no se
inyectó en la tubería 11 nada de agua suministrada des
de el recipiente 24 colector por la tubería 26; en vez
de ello se usaron para este fin 2080 kg/hora de agua
5 de alimentación de calderas, nueva.

En este caso no hubo obturaciones ni co-
rrósion, pero, en comparación con el procedimiento des-
crito en el ejemplo, se requirió una cantidad adicio-
nal de 2080 kg/hora de agua de alimentación de calde-
10 ras. Además, el agua que pasó del separador 14 conte-
nía 15 kg/hora de H_2S , que hubo que eliminar de este
agua antes de poder descargarla. Si no se hubiese eli-
minado el H_2S de este agua, se habría producido una im-
portante contaminación de las aguas abiertas en las
15 que se descargó este agua.

Un procedimiento muy adecuado para prepara-
rar aceites combustibles pesados que tienen bajos con-
tenidos de azufre comprende las etapas de (1) someter
un residuo de aceite de petróleo, tal como un residuo
20 ancho o estrecho, o un residuo de craqueo térmico, a
un tratamiento de separación en el que el residuo es
dividido en una fracción de contenidos relativamente
altos de asfalto y ceniza, y una fracción de conteni-
dos relativamente bajos de asfalto y ceniza; y (2) some-
25 ter a un tratamiento con hidrógeno la fracción de con-
13.2.67.



337559

tenidos relativamente bajos de asfalto y ceniza, para obtener una fracción de aceite pesado de contenido reducido de nitrógeno y azufre.

5 El tratamiento de separación mencionado puede ser una operación de desasfaltado con disolvente, o una operación de destilación a vacío.

10 El desasfaltado con disolvente es conocido en la técnica, y se pueden usar disolventes tales como propano, butano, pentano, y mezclas de ellos o mezclas de alcohol y pentano, para dividir el residuo de aceite en una fracción refinada, fracción que solo contiene poco asfalto y poca ceniza, y una fracción extracto que contiene cantidades de asfalto relativamente grandes.

15 La separación por destilación a vacío es también una operación usual, y tiene resultado la producción de una fracción pesada de aceite residual (residuo de vacío) de contenidos de asfalto y ceniza relativamente grandes, y una fracción destilada (destilado de vacío) de contenidos reducidos de asfalto y ceniza.

20 El tratamiento con hidrógeno de la fracción de aceite que tiene contenidos de asfalto y ceniza relativamente bajos se puede efectuar de forma usual, por ejemplo haciendo pasar la fracción sobre un catali-
25 zador adecuado para tratamiento con hidrógeno, a pre-
13.2.67.



337559

si3n de 40 a 500 atm, y a una temperatura de 250 a.
460°C. Preferiblemente, el tratamiento con hidr3geno
se efectúa seg3n la presente invenci3n, usando la t3c-
nica reivindicada de lavado con agua y recuperaci3n.

5 Si se desea, la fracci3n de aceite pesado
tratada con hidr3geno se puede mezclar con todo o con
parte de la fracci3n que tiene contenidos relativamen-
te grandes de asfalto y ceniza, y/o con parte del mate-
rial de alimentaci3n, y/o con un residuo diferente de
10 aceite, para obtener un aceite combustible del conteni-
do deseado de azufre, por ejemplo de 1 3 2%.

Esta solicitud que corresponde a la presen-
tada en Holanda el d3a 22 de Abril de 1.966, bajo el
n3m. 66-05391, se acoge a los beneficios del art3culo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

13.2.67.



REIVINDICACIONES

337559

1.- Procedimiento para convertir por hidrogenación un aceite hidrocarbonado que contiene compuestos de nitrógeno y, opcionalmente, compuestos de azufre, en el que el aceite se pone en contacto con un catalizador, en presencia de hidrógeno, a temperatura y presión elevadas, y el producto de reacción formado se enfría en al menos dos etapas, y se condensa parcialmente, con lo que este último es dividido en una mezcla gaseosa y una mezcla hidrocarbonada líquida, la mezcla hidrocarbonada líquida es sometida a separación con vapor de agua, y el vapor de agua es condensado después de la separación, caracterizado porque al menos parte del agua así formada es inyectada en dicho producto de reacción, entre las etapas en que este último es enfriado, el agua es separada de la mezcla gaseosa y la mezcla hidrocarbonada después de dicho enfriamiento y condensación parcial, este agua es mezclada con el agua formada a partir del vapor de agua que se origina en la separación de la mezcla hidrocarbonada, con lo que parte del agua combinada es descargada y otra parte

5

10

15

20

13.2.67.



337559

es inyectada en dicho producto de reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión por hidrogenación se efectúa a una temperatura de 250 a 460°C, presión de 10 a 210 kg/cm² abs., con velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 10 litros de aceite por hora por litro de catalizador, y con relación molar entre hidrógeno y aceite de 0,1 a 50.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión por hidrogenación es una hidrodeshidrosulfuración.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la conversión por hidrogenación es un hidrocrackeo.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla hidrocarbonada líquida es sometida a separación con de 0,01 a 0,05 kg de vapor de agua por kg de aceite hidrocarbonado usado como material de partida.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se inyectan en el producto de reacción de 0,005 a 0,06 kg de agua por kg de aceite hidrocarbonado usado como material de partida.

7.- Procedimiento según cualquiera de las

25
13.2.67.



337559

reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se retira de 10 a 90% del agua combinada, y se inyecta en el producto de reacción de 90 a 10% del agua combinada.

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto de reacción es enfriado primero, con el aceite hidrocarbonado usado como material de partida, en al menos dos etapas, y después con agua o aire de enfriamiento, en al menos una etapa, caracterizado por-
10 que parte del agua combinada es inyectada en el producto de reacción, entre las etapas en que este producto de reacción es enfriado con el aceite hidrocarb_onado usado como material de partida.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto de reacción es enfriado primero, en al menos una etapa, con el aceite hidrocarbonado usado como ma-
20 terial de partida, y luego, en al menos una etapa, con agua de enfriamiento o aire, caracterizado porque parte del agua combinada es inyectada en el producto de reacción entre la(s) etapa(s) en que el producto de reacción es enfriado con el aceite hidrocarbonado usa-
25 do como material de partida y la(s) etapa(s) en que es enfriado con agua o aire.

13.2.67.



1967

337559

10^o.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después del enfriamiento y condensación parcial, el agua, la mezcla gaseosa y la mezcla hidrocarbonada son separadas entre sí, en una etapa, a presión de 15 a 40 kg/cm² abs.

11^o.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, después del enfriamiento y condensación parcial, la mezcla gaseosa es separada de la mezcla hidrocarbonada en dos etapas, siendo la presión en la primera etapa de 40 a 200 kg/cm² abs, y en la segunda etapa de 3 a 25 kg/cm² abs., mientras que en la primera etapa se separa el agua de la mezcla gaseosa y mezcla hidrocarbonada.

12^o.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se descarga el sulfuro de hidrógeno gaseoso que es liberado durante el mezclado del agua separada de la mezcla gaseosa y mezcla hidrocarbonada, con el agua que se origina en el procedimiento de separación de la mezcla hidrocarbonada.

13^o.- Procedimiento para convertir por hidrogenación un aceite hidrocarbonado que contiene compuestos de nitrógeno y, opcionalmente, compuestos de azufre.

337559



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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

19 MAR 1967

Madrid,

P.A. *[Handwritten Signature]*
Goberno de Euzkadi

337559

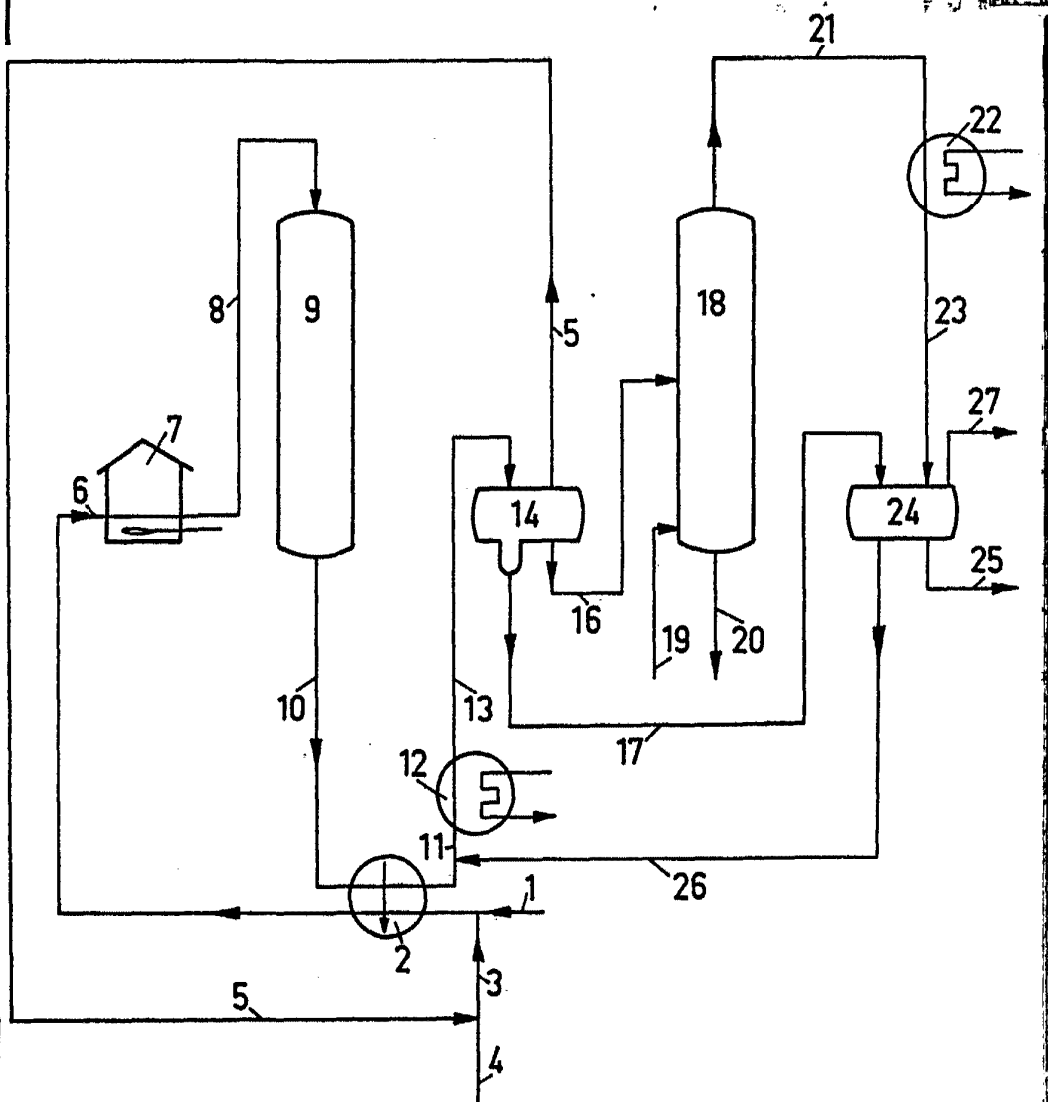


Fig 1

Alberto de Elzabete
Patente

337559

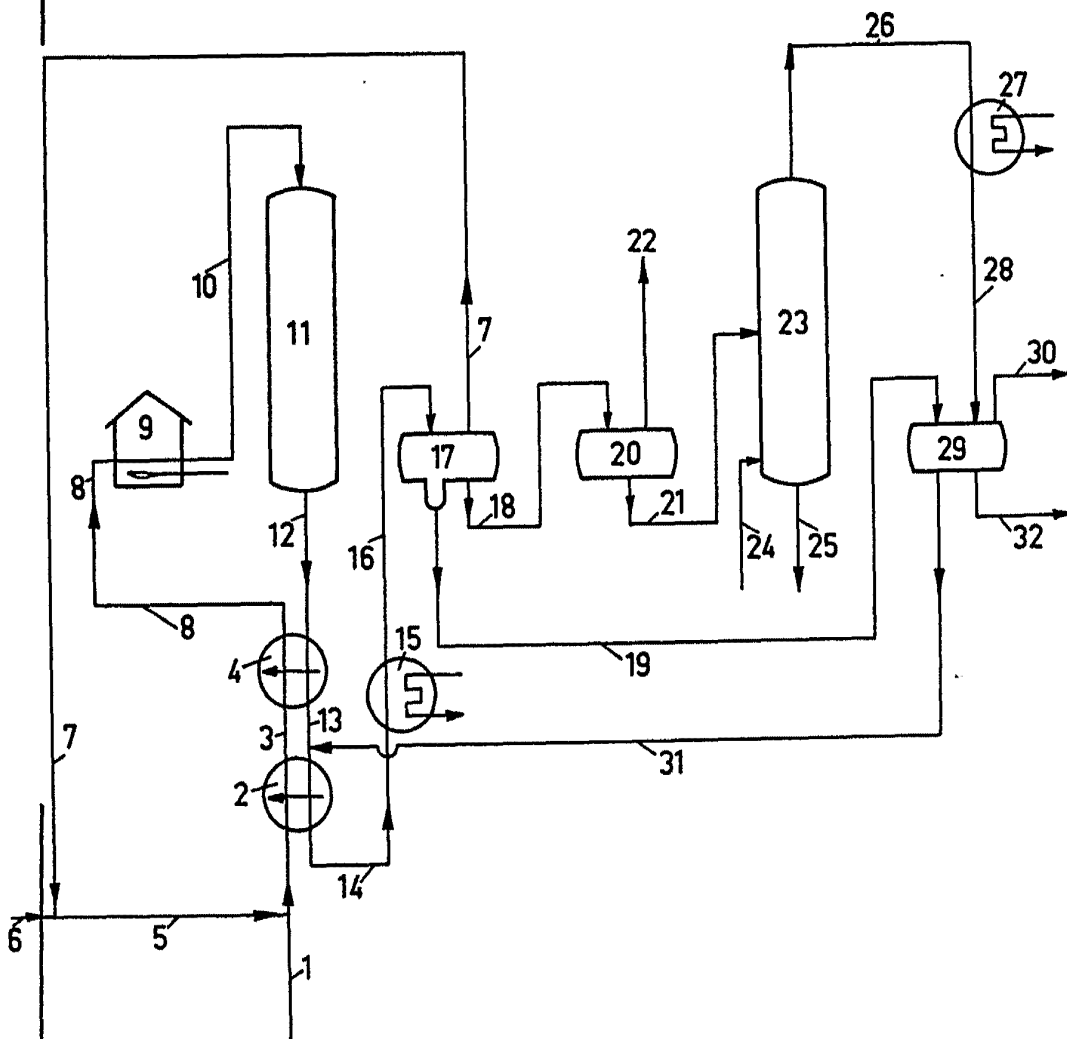


Fig 2

Alberio de Elzabur
For Patent