

347365



20 102 1937

PATENTE DE INVENCION

Spain. 597.116

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO DE HIDROTRATAMIENTO CATALITICO DE DESTILADOS  
DE HIDROCARBURO".-

-----

*Solicitante:* CHEVRON RESEARCH COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en 200 Bush Street, San Francisco, Cali-  
fornia, 94120, EE.UU. de A.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento de conversión catalítica para convertir destilados de hidrocarburo en productos combustibles valiosos incluyendo gases ligeros. De una forma particular el inven-

5. to se refiere a un procedimiento de hidrotreatmento



30 NOV 1967

5. catalítico para convertir ciertos hidrocarburos de hidrocaburo de baja temperatura de ebullición en valiosos productos incluyendo reformados catalíticos, mezclas de gasolina sin reformar y gases licuados del petróleo (conocidos como LPG y que consisten en hidrocarburos  $C_3$  y  $C_4$ ).

OBJETOS

10. Muchas refineries tienen periódicamente un exceso de destilados de hidrocarburo de bajo índice de octano, con temperaturas de ebullición comprendidas entre unos  $82^{\circ}C$  y  $232^{\circ}C$ . Debido a su bajo índice de octano estos destilados, particularmente aquellos con un índice de octano inferior a 70 F-1 claro y en particular aquellos que tienen un índice de octano inferior a 60 F-1 claro, tienen muy poca utilidad bien sea como mezcla para gasolina o como materiales de alimentación para reformado. Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento para convertir materiales de hidrocarburo cuyas temperaturas de ebullición se hallen comprendidas entre  $82^{\circ}$  y  $315,5^{\circ}C$ , incluyendo los citados destilados de bajos índices de octano de  $82^{\circ}$  a  $232^{\circ}C$ , en diversos productos combustibles valiosos, incluyendo reformados catalíticos de elevado índice de octano, materiales de mezcla para gasolina de elevado índice de octano, sin reformar, propano y butanos. El procedimiento resulta atractivo en vista de la gran demanda existente no solo de gasolinas de elevado índice de octano, sino también para propano y butanos para LPG, gas ciudad o materia prima para fábricas de productos químicos. Los
20. butanos tienen una demanda particularmente alta debido a
- 25.
- 30.



sus múltiples usos como, por ejemplo, mezcla para gasolina y manufactura de alquilatos.

DIBUJO

- Este invento se comprenderá con mayor claridad y resultarán evidentes otros de sus objetos y ventajas por la descripción siguiente tomada con relación al dibujo adjunto cuya única figura es una ilustración esquemática de una disposición de grupos de elaboración y recorridos del flujo apropiados para llevar a la práctica una modalidad del procedimiento del invento.
- 5.
- 10.

DECLARACION DE INVENCION

- Según una modalidad del presente invento se proporciona un procedimiento de hidrot ratamiento catalítico que comprende el poner en contacto un material de destilado de hidrocarburo, previamente sin hidrorrefinar, con una temperatura de ebullición comprendida entre 82° y 315,5°C, que contiene al menos un 40% en volumen de materiales con temperaturas de ebullición comprendidas entre 82° y 160°C, 10 a 1000 partes por millón de azufre y menos de 300 partes por millón de nitrógeno en una zona de hidrot ratamiento con hidrógeno y un catalizador de hidrot ratamiento que comprende un componente silíceo de cracking y un componente hidrogenante-deshidrogenante elegido del grupo consistente en metales del Grupo VIII, óxidos de metales del Grupo VIII y sulfuros de metales del Grupo VIII, realizándose dicho contacto a una temperatura del orden de 260 a 454,4°C, preferiblemente de 260° a 426,6°C, una presión del orden de 21,09 a 210,92 kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial de líquido por hora del orden de 0,2
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- a 10, por lo que dicho material se convierte en parte en hidrocarburos con una temperatura de ebullición inferior a 82°C, incluyendo normalmente hidrocarburos gaseosos y por lo que al menos una parte sustancial del azufre de dicho material en una forma distinta a H<sub>2</sub>S se convierte en H<sub>2</sub>S, separándose del efluente de dicha zona de hidrot ratamiento al menos una fracción de hidrocarburo normalmente gaseoso, una fracción de hidrocarburo con temperaturas de ebullición del orden de C<sub>5</sub> a 93,3°C y una fracción de hidrocarburo con temperaturas de ebullición del orden de 82°C a 232,2°C, conteniendo al menos un 40% en volumen de materiales con temperaturas de ebullición del orden de 82° a 160°C y menos de 10 partes por millón, preferiblemente menos de 5 partes por millón, de azufre, reformando dicha fracción con temperaturas de ebullición del orden de 82°C a 232,2°C para producir un reformado de elevado índice de octano.
- 5.
  - 10.
  - 15.

En las siguientes partes de esta memoria se harán evidentes otras modalidades del presente invento, por ejemplo, donde se usan cargas de alimentación definidas de una forma más específica.

- 20.

CATALIZADORES DE LA ZONA DE  
HIDROTRATAMIENTO

- 25. El catalizador de la zona de hidrot ratamiento puede ser cualquier catalizador corriente de hidrot ratamiento que en las condiciones existentes en la zona de hidrot ratamiento: (a) reducirá el contenido de azufre de un material de carga que contenga de 10 a 1000 partes por millón de azufre, en una cantidad suficiente para
- 30.



20 NOV. 1967

- obtener del efluente de la zona de hidrotreatmento una fracción cuya temperatura de ebullición se halle comprendida entre 85°C y 23,2°C que contenga menos de 10 partes por millón, preferiblemente menos de 5 partes por millón, de azufre; (b) dará por resultado una producción de LPG ( $C_3 + nC_4 + iC_4$ ), basada en la carga de alimentación de la zona de hidrotreatmento, de por lo menos un 10%, cuando esa zona funcione a una conversión del 25% a productos con una temperatura de ebullición inferior a la inicial de la carga en dicha zona y de al menos un 20% cuando dicha zona funcione a una conversión del 40% al 50% a productos con una temperatura de ebullición inferior a la inicial de la carga de alimentación en dicha zona.
5. Se pueden elegir componentes apropiados de hidrogenación del grupo consistente en un metal solo del Grupo VIII, un compuesto de un solo metal del Grupo VIII, un metal del Grupo VIII en combinación con un metal del Grupo VI, un compuesto de metal del Grupo VIII en combinación con un metal del Grupo VI, y un compuesto de metal del Grupo VIII en combinación con un compuesto de metal del Grupo VI. Los metales y sus compuestos del Grupo VIII comprenden: níquel, cobalto, platino, paladio y los compuestos de los mismos, siendo el paladio especialmente útil cuando el componente de cracking es un tamiz molecular. Los metales y sus compuestos apropiados del Grupo VI comprenden: molibdeno, tungsteno, cromo y los compuestos de estos metales.
10. El componente de cracking es preferentemente un componente sólido ácido que tenga una elevada acti-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- vidad de cracking, tal como sílice-alumina. Los componentes apropiados de cracking comprenden sílice-alumina, sílice-alumina-zircona, arcillas tratadas al ácido y tamices moleculares, siendo los tamices moleculares especialmente adecuados, particularmente cuando se emplean junto con un componente hidrogenante que comprenda paladio o un compuesto del mismo. El catalizador puede prepararse mediante impregnación, gelificación conjunta o una combinación de estos procedimientos.
- 5.
10. CARGAS APROPIADAS DE ALIMENTACION;  
FUENTE DE PROCEDENCIA, INDICE DE  
OCTANO, CONTENIDO DE AZUFRE Y  
CONTENIDO DE NITROGENO
15. El material de alimentación de la zona de hidrot ratamiento puede ser cualquier hidrocarburo, sin hidrorrefinado previo, que tenga una temperatura de ebullición del orden de 82° a 315,5°C, preferiblemente de 82° a 232°C y mejor aún de 82° a 229,5°C, que contenga al menos un 40% en volúmen, preferiblemente al menos un
20. 50% en volúmen, de materiales cuya temperatura de ebullición se halle comprendida entre 82°C y 16°C y que contenga de 10 a 1000 partes por millón de azufre y de 0 a 300 partes por millón de nitrógeno en forma de compuestos orgánicos nitrogenados. Los materiales disponibles
25. apropiados para este procedimiento contendrán frecuentemente más de 300 partes por millón, por ejemplo 500 partes por millón de azufre.
30. Cuando el catalizador de hidrot ratamiento no comprende al menos una cantidad sustancial de un tamiz molecular como componente de cracking, el material



- préviamente sin hidrorrefinar deberá contener menos de 50 partes por millón de nitrógeno, mejor aún menos de 10 partes por millón de nitrógeno y mejor todavía menos de 5 partes por millón de nitrógeno. Cuando el catalizador de hidrotratamiento comprenda al menos una cantidad sensible de un componente de cracking de tamíz molecular, el contenido de nitrógeno del material de alimentación de hidrocarburo cargado en la zona de hidrotratamiento puede hallarse comprendido entre 300 partes por millón, aunque es preferible que sea inferior a 50 partes por millón y mejor aún menos de 10 partes por millón. Generalmente el contenido de nitrógeno, en forma de compuestos orgánicos nitrogenados, de los materiales para alimentación préviamente sin hidrorrefinar, cuyas temperaturas de ebullición estén comprendidas dentro de los límites apropiados para el procedimiento presente, será bastante inferior a 10 partes por millón.
- Se elige principalmente el límite inferior de 82°C de las temperaturas de ebullición del material de hidrocarburo para excluir los componentes  $C_6$  de la carga a no ser en pequeñas cantidades. La carga de alimentación de hidrocarburo deberá contener menos del 5% en volumen de componentes  $C_6$ , preferiblemente menos del 3% en volumen de esos componentes, porque prácticamente no son reactivos en la zona de hidrotratamiento y los componentes normales  $C_6$  afectan perjudicialmente en particular el índice de octano del material para mezcla de gasolina de  $C_5$  a 93,3°C recuperado del efluente de la zona de hidrotratamiento. Ese material para mezcla de gasolina contiene un porcentaje convenientemente elevado de componentes  $C_5$ , particularmente
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



los componentes  $iC_5$  de más elevado índice de octano, cuando se excluye prácticamente los componentes  $C_6$  de la carga de alimentación de la zona de hidrotratamiento.

5. Es preferible que el límite superior de temperaturas de ebullición del material de hidrocarburo sea el límite superior de temperaturas de ebullición de la carga de alimentación permisibles para la zona de reformado catalítico, v.g., no superiores a  $232^{\circ}C$ , preferiblemente inferiores a  $229,5^{\circ}C$ , cuando se desee hacer funcionar la zona de hidrotratamiento en una sola operación. En este caso se puede hacer pasar al reformador catalítico prácticamente todo el producto no sintético de la zona de hidrotratamiento, o sea, el
10. producto cuya temperatura de ebullición se halle comprendida dentro de los límites de ebullición del material alimentado en la zona de hidrotratamiento. No obstante, cuando se desee hacer funcionar la zona de hidrotratamiento con reciclo, el material alimentado en la
15. misma puede tener una temperatura de ebullición de unos  $315^{\circ}C$  o más, reciclándose a la zona de hidrotratamiento aquellas partes del efluente de la zona de hidrotratamiento cuya temperatura de ebullición sea superior a la aceptable en la zona de reformado.
20. La tabla siguiente que expone temperaturas de ebullición aproximadas de diversos hidrocarburos ayudará a comprender el significado que tiene la selección de varios límites de la escala de temperaturas de ebullición y varios puntos de corte de fraccionamiento
25. en el presente proceso.
- 30.



20 NOV. 1951

T A B L A I

<u>Compuestos de cadena lineal</u>	<u>Temperatura de ebullición apro- ximada, °C</u>	<u>Compuestos de anillo</u>
	(32,1)	
pentano (C <sub>5</sub> )	36,0	
2,2-dimetil-butano (iC <sub>6</sub> )	50,0	
3-metil-pentano	64,0	
hexano (nC <sub>6</sub> )	68,8	
2,2-dimetil-pentano (iC <sub>7</sub> )	78,9	
	80,0	benceno (C <sub>6</sub> )
	80,5	ciclohexano (C <sub>6</sub> )
2-metil-hexano (iC <sub>7</sub> )	89,4	
3-metil-hexano (iC <sub>7</sub> )	91,6	
heptano (nC <sub>7</sub> )	98,3	
	99,4	metil-ciclohexano (C <sub>7</sub> )
	110,0	tolueno (C <sub>7</sub> )
	121,1	1,3-dimetil-ciclohexano (C <sub>8</sub> )
octano (nC <sub>8</sub> )	125,5	
	137,7	1,3,5-trimetil-ciclohexano (C <sub>9</sub> )
	138,9	p-xileno (C <sub>8</sub> )
	139,4	m-xileno (C <sub>8</sub> )
	143,3	o-xileno (C <sub>8</sub> )
nonano (nC <sub>9</sub> )	150,5	
	175,0	1-metil-3-propil-benceno (C <sub>9</sub> )
decano (nC <sub>10</sub> )	175,5	
	181,6	1-metil-2-propil-benceno (C <sub>9</sub> )
	182,2	1,2-dietil-benceno (C <sub>10</sub> )
hendecano (nC <sub>11</sub> )	198,9	
	204,4	1-etil-4-propil-benceno (C <sub>11</sub> )
	(215,5)	

CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO DE LA ZONA  
DE HIDROTRATAMIENTO

20 NOV. 1951



- Las temperaturas, presiones y velocidades espaciales para la zona de hidrotreatmento son las expuestas anteriormente en "Declaración de Invención".
5. La velocidad de alimentación de hidrógeno en la zona de hidrotreatmento puede ser de 27 a 324 m<sup>3</sup> (medidos a 21,1°C y 1 atmós. de presión) por barril de carga, preferiblemente de 67,5 a 216 m<sup>3</sup> por barril.
10. En las condiciones de funcionamiento especificadas en esta memoria la conversión por paso en la zona de hidrotreatmento, a productos con temperaturas de ebullición inferiores a la inicial de la carga, variarán de aproximadamente un 15% a más de un 60%, dependiendo del material de hidrocarburo y combinación de condiciones elegidos. De preferencia, la zona de hidrotreatmento se hará trabajar a una conversión por paso comprendida entre el 15% y el 30%, con un reformador catalítico dado y unas condiciones de trabajo de reformado dadas, que permitan el paso de suficiente material reformador no sintético del efluente de la zona de hidrotreatmento al reformador catalítico para permitir que el reformador catalítico produzca suficiente hidrógeno para suministrar las cantidades necesarias de hidrógeno de la zona de hidrotreatmento y permitir así que la instalación funcione con un equilibrio de hidrógeno. Se pueden emplear mayores conversiones por paso de la zona de hidrotreatmento si se dispone de hidrógeno adicional para la instalación procedente de una fuente externa, de modo que no sea necesario trabajar en un equilibrio de hidrógeno con hidrógeno
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



20 NOV. 1961

suministrado sólomente por el reformador.

- Cuando se use un catalizador de hidrotratamiento que comprenda componentes de tamíz molecular, el catalizador será más tolerante al nitrógeno que otros catalizadores corrientes de hidrotratamiento. Por consiguiente, se puede tolerar un mayor contenido de nitrógeno en el material de hidrocarburo alimentado en la zona de hidrotratamiento. Con tales materiales de mayor contenido de nitrógeno se verá que es más conveniente el empleo de una temperatura más elevada en la zona de hidrotratamiento que cuando se trata de materiales de alimentación con un contenido más bajo de nitrógeno. En lugar de suponer una desventaja, esto puede resultar ventajoso porque la deshidrogenación de naftenos puede ser apreciablemente suficiente a las temperaturas más elevadas para mejorar notablemente la aromaticidad de la parte de efluente de la zona de hidrotratamiento que pasa al reformador catalítico, haciendo por lo tanto que esa parte sea un material reformador excelente.

20. CATALIZADOR DE LA ZONA DE REFORMADO,  
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO Y ALIMENTACION  
DE HIDROCARBURO

- La zona de reformado del presente procedimiento es una zona de reformado normal catalítica que funciona con un catalizador de reformado corriente en condiciones normales de reformado. Los catalizadores que resultan apropiados comprenden: catalizadores de platino-alumina, que pueden contener fluoruro o cloruro, y los catalizadores de platino-sílice-alumina. Son apropiadas las temperaturas de trabajo del orden de 371,1°C a 537,7°C, preferiblemente de 385,0° a 510,0°C, presiones de trabajo



del orden de 7,03 a 70,30 kgs/cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 14,06 a 52,73 kgs/cm<sup>2</sup> y velocidades espaciales del orden de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,5 a 4.

La alimentación en la zona de reformado

5. comprende una fracción con una temperatura de ebullición comprendida entre 82° y 232°C, preferiblemente de 820 a 218,3°C, conteniendo al menos un 40% en volumen, preferiblemente un 80% en volumen por lo menos, de materiales cuyas temperaturas de ebullición están comprendidas entre 82°C y 160°C, obtenidos del efluente de la zona de hidrot ratamiento. Se verá que, en contraste con los gases ligeros y material de mezcla para gasolina de C<sub>5</sub> - 93,3°C, preferiblemente C<sub>5</sub> - 82°C obtenidos de la zona de hidrot ratamiento, todos los cuales son prácticamente productos sintéticos, los materiales que se pasan a zona de reformado procedentes de la zona de hidrot ratamiento deben contener cantidades sustanciales de materiales no sintéticos, o sea, materiales comprendidos en la escala de temperaturas de ebullición del material alimentado en la zona de hidrot ratamiento. De preferencia, prácticamente todos los materiales no sintéticos procedentes de la zona de hidrot ratamiento cuya temperatura de ebullición es inferior a 215,5°C se pasan a la zona de reformado.

- 15.
- 20.
25. La zona de reformado funciona con una producción neta de hidrógeno, que se puede emplear para suministrar todo el hidrógeno necesario, o una parte del mismo, para la zona de hidrot ratamiento.

DESCRIPCION DETALLADA

30. Se puede determinar el mejor modo de llevar



NOV. 1967

- a la práctica el procedimiento del presente invento tomando como referencia el dibujo adjunto que es una ilustración esquemática de un grupo de zonas de elaboración relacionadas entre sí y recorridos de flujo
5. apropiados para la puesta en práctica de este procedimiento. Para mayor claridad y porque su situación y uso serán evidentes a los expertos en la materia, se han omitido del dibujo diversas piezas de equipo corriente, como son calentadores y bombas.
  10. Refiriéndonos ahora al dibujo, se hace pasar una carga de alimentación de destilado de hidrocarburo sin hidrorrefinar previamente, con una temperatura de ebullición del orden de 82° a 315,5°, preferiblemente de 82° a 232°C, conteniendo al menos un 40% en volumen de materiales con temperaturas de ebullición del orden
  15. de 82°C a 160°C, conteniendo de 10 a 1000 partes por millón de azufre, por ejemplo 500 partes por millón de azufre y de 0 a 300 partes por millón de nitrógeno, por ejemplo 0,15 partes por millón de nitrógeno, por la línea
  20. 1 a la zona de hidrotreatmento 2 y se pone en contacto en la misma con un catalizador de sulfuro de níquel en sílice-alumina en presencia de hidrógeno suministrado por la línea 3 en las condiciones expuestas anteriormente, por ejemplo a una temperatura de 371°C, una presión de 82,95
  25. kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial de 1,35. El efluente procedente de la zona de hidrotreatmento 2 se hace pasar por la línea 4 a una zona de separación de elevada presión, permitiendo la extracción de hidrógeno por la línea 6 y la parte restante del efluente se hace pasar por la línea 7 a una
  30. zona de separación de baja presión 8. En la zona de sepa-



1961

ración de baja presión 8, la liberación de presión de los materiales que entran en esa zona por la línea 7 permite la separación de esos materiales de un chorro de  $C_4$ , que se pasa por la línea 9 a las zonas de recuperación de gas 10 y permite la separación de  $H_2S$ , que se saca por la línea 15. Los materiales restantes se hacen pasar por la línea 16 a la zona de separación 17, que puede ser una columna de destilación.

5. Se saca de la zona de separación 17 una fracción con temperatura de ebullición del orden de  $C_5$  a  $93,3^{\circ}C$ , preferiblemente de  $C_5$  a  $82^{\circ}C$ , por la línea 18 como material de mezcla para gasolina de elevado índice de octano. De la zona de separación 17 se hace pasar una fracción con temperaturas de ebullición del orden de  $82^{\circ}$  a  $232^{\circ}C$ , preferiblemente de  $82^{\circ}$  a  $218,3^{\circ}C$ , conteniendo al menos un 40% en volumen de materiales con temperaturas de ebullición del orden de  $82^{\circ}$  a  $160^{\circ}C$ , que contienen menos de 10 partes por millón de azufre, por la línea 19 a la zona de reformado catalítico 20 que contiene un catalizador corriente de reformado como, por ejemplo, platino en alumina. La zona de reformado catalítico 20 se hace funcionar en las condiciones de reformado indicadas anteriormente como, por ejemplo, a una temperatura de  $482,2^{\circ}C$ , una presión de  $31,63^{\circ}C$ , una velocidad espacial de 2,0 y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 10. El efluente de la línea 24 procedente de la zona de reformado 20 se separa en una zona de separación de alta presión 25 en un chorro de hidrógeno que se hace pasar por las líneas 26 y 3 a la zona de hidrot ratamiento 2 y un chorro restante



que se pasa por la línea 27 a la zona de separación de baja presión 28.

5. De la zona de separación de baja presión 28 se hace pasar un chorro de  $C_4$  por las líneas 29 y 9 a la instalación de recuperación de gas 10. De la zona de separación de baja presión 28 se saca un reformado de elevado índice de octano por la línea 30. Todo o una parte del material de mezcla para gasolina de la línea 18 puede hacerse pasar por la línea 35 para combinarlo con el reformado de la línea 30, si así se desea.

10. De la instalación de recuperación de gas 10 se saca un chorro de gas combustible por la línea 36, se saca propano por la línea 37 y se sacan butanos por la línea 38. El propano y los butanos se pueden utilizar para fines de LPG.

15. De la zona de separación 17 se recicla una fracción residual con temperatura de ebullición del orden de  $218,3^{\circ}$  a  $315,5^{\circ}C$ , cuando en la carga original alimentada por la línea 1 existieran materiales con estas temperaturas de ebullición, a la zona de hidrotratamiento 2. En los casos en que el hidrógeno producido en el reformador 20 y que pasa por las líneas 26 y 3 a la zona de hidrotratamiento 2 no sea suficiente para proporcionar el hidrógeno necesario para la zona de hidrotratamiento 2, se puede suministrar hidrógeno adicional a la zona de hidrotratamiento 2 por las líneas 40 y 3.

20. Los siguientes ejemplos específicos contribuirán a que se comprenda mejor el procedimiento del presente invento y sus ventajas.

30.

EJEMPLO 1



- Se hizo funcionar una zona de hidrotreatmento que contenía un catalizador de sulfuro de níquel en sílice-alumina, en una etapa, con una carga de destilado de hidrocarburo de Kuwait, previamente sin hidrorrefinar, que tenía temperaturas de ebullición comprendidas entre 82° y 176,6°C, y contenía 520 partes por millón de azufre, 0,15 partes por millón de nitrógeno, menos del 2% en volumen de componentes C<sub>6</sub> y un índice de octano de 32,5 F-1 claro y 57,0 F-1 + 3 ml TEL
5. (plomo tetraetílico) por 3,8 litros. Se alimentó la carga en dicha zona a una velocidad de 10.000 BPSD (Barriles por chorro y día) y se puso en contacto en dicha zona con el citado catalizador y con 130.254,52 m<sup>3</sup> de hidrógeno por chorro y día, suministrado enteramente por la zona de reformado catalítico descrita anteriormente. La zona de hidrotreatmento se hizo funcionar a una temperatura media de 398,8°C, una presión media de 59,76 kgs/cm<sup>2</sup>, y una velocidad espacial de líquido por hora de 2,0, para obtener una conversión por paso de dicha carga de alimentación
10. de aproximadamente el 25% en volumen en productos cuya temperatura de ebullición era inferior a la de la carga inicial.
15. El efluente de dicha zona de hidrotreatmento se fraccionó en una fracción de C<sub>4</sub>, una fracción de C<sub>5</sub> con temperatura de ebullición del orden de 82°C y una fracción cuya temperatura de ebullición era superior a 82°C. La fracción de C<sub>5</sub> cuya temperatura de ebullición era del orden de 82°C era un material de mezcla para gasolina de
20. elevado índice de octano, producido a una velocidad de 1575 BPSD, con un índice de octano de 86,5 F-1 claro, 98,5 F-1 + 3 ml TEL por 3,8 litros y 100,5 F-2 + 3 ml
25. 30.



TEL por 3,8 litros.

- La fracción cuya temperatura de ebullición era superior a 82°C era un material para carga en el reformador catalítico que contenía menos de 1 parte por millón de azufre y una cantidad insignificante de nitrógeno, producida a la velocidad de 7500 BPSD. Se pasó a esa velocidad a la zona de reformado catalítico y se puso en contacto en la misma con un catalizador de reformado de platino en alumina a una temperatura
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- de 482,2°C, una presión de salida del reactor de 31,63 kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial de 2,0, en presencia de 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo, obteniéndose como resultado la conversión de dicha carga de alimentación en productos de C<sub>4</sub> y un reformado catalítico de C<sub>5</sub>+, con una producción neta de hidrógeno de 130.254,52 m<sup>3</sup> por chorro y día. El hidrógeno producido se hizo pasar a la zona de hidrotratamiento según se indicó anteriormente. El reformado catalítico de C<sub>5</sub>+ se produjo a la velocidad de 5575 barriles por chorro y día y tenía un índice de octano de 96.0 F-1 claro, 101,4 F-1 + 3 ml TEL por 3,8 litros y 92,3 F-2 + 3 ml TEL por 3,8 litros.

- Los productos de C<sub>4</sub> de la zona de hidrottratamiento y de la zona de reformado catalítico se pasaron a una instalación normal de recuperación de gas de la que se recuperaron 710 BPSD de gas combustible de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, 925 BPSD de propano y 1855 BPSD de butanos mezclados que consistían en un 65% de isobutano.
- 25.

- Se verá que la zona de hidrottratamiento servía para: (a) desulfurar prácticamente la carga de
- 30.



- alimentación de destilado de hidrocarburo; (b) producir una carga de 82°C ± con un contenido de azufre lo suficientemente bajo para el reformador catalítico con su catalizador sensible al azufre; (c) producir un material de mezcla para gasolina de elevado índice de octano y (d) producir componentes LPG.
- 5.

EJEMPLO 2

- Se hizo funcionar una zona de hidrotratamiento que contenía un catalizador de sulfuro de níquel en sílice-alumina, en una etapa, con una carga de alimentación de destilado de hidrocarburo, previamente sin hidrorrefinar, cuya temperatura de ebullición estaba comprendida entre 100°C y 184,4°C, que contenía 534 partes por millón de azufre, 0,017 partes por millón de nitrógeno, menos del 2 por ciento en volumen de componentes C<sub>6</sub> y un índice de octano de 32,0 F-1 claro y 55,0 F-1 + 3 ml TEL por 3,8 litros. La carga se puso en contacto en dicha zona con dicho catalizador a una velocidad de gas hidrógeno de 131.759,66 litros por barril de dicha carga, suministrándose el hidrógeno en parte por la zona de reformado catalítico y en parte por una fuente externa. Se hizo funcionar la zona de hidrotratamiento a una temperatura media de 371°C, una presión media de 82,98 kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial de 1,35 para obtener una conversión por paso de dicha carga de aproximadamente un 41% en volumen en productos cuya temperatura de ebullición era inferior a la de la carga inicial. El efluente de dicha zona de hidrotratamiento se fraccionó en una fracción de C<sub>4</sub>-, una fracción cuya temperatura de ebullición era del orden de C<sub>5</sub> a 82°C y una fracción
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



con una temperatura de ebullición superior a 82°C.

5. La fracción cuya temperatura de ebullición era del orden de C<sub>5</sub> a 82°C era un material de mezcla para gasolina de elevado índice de octano de 83,3 F-1 claro y 98,5 F-1 + 3 ml TEL por 3,8 litros.

10. La fracción cuya temperatura de ebullición era superior a 82°C era una carga de alimentación para reformador catalítico que contenía menos de 1 parte por millón de azufre y una cantidad insignificante de nitrógeno y se pasó a una zona de reformado catalítico en la que se puso en contacto con un catalizador de reformado de platino en alumina a una temperatura de 482,2°C, una presión de salida del reactor de 31,63 kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial de 2,0 en presencia
15. de 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo, produciéndose la conversión de dicha carga en productos de C<sub>4</sub>- y reformado catalítico de C<sub>5</sub>+, con una producción neta de hidrógeno. El hidrógeno producido se hizo pasar a la zona de hidrogenación, junto con cantidades adicionales de hidrógeno procedente de otra fuente de suministro, según se indicó anteriormente. El reformado catalítico de C<sub>5</sub>+ tenía un índice de octano de 96,0 F-1 claro y 101,4 F-1 + 3 ml de TEL por 3,8 litros.
- 20.

25. Los productos de C<sub>4</sub>- de la zona de hidrotreamiento y de la zona de reformado catalítico se hacen pasar a las instalaciones normales de recuperación de gas de las que se recupera gas combustible, propano y butanos mezclados.

30. Al igual que en el Ejemplo 1, se verá que la zona de hidrotreamiento servía para: (a) desulfurar



20 NOV. 1967

- prácticamente la carga de destilado de hidrocarburo;
- (b) producir una carga de alimentación de 82°C.+ con un contenido suficientemente bajo de azufre para el reformador catalítico con sus catalizadores sensibles al azufre;
- (c) producir un material de mezcla para gasolina de elevado índice de octano y (d) producir componentes LPG.

TABLA II

La tabla siguiente expone sobre una base de comparación la composición de los efluentes de las zonas de hidrotratamiento de los Ejemplos 1 y 2, en un porcentaje en volumen en cada caso de la carga de hidrocarburo alimentada en la zona en cuestión.

15. COMPOSICION DEL EFLUENTE DE LA ZONA DE HIDROTRATAMIENTO; EN PORCENTAJE EN VOLUMEN DEL HIDROCARBURO ALIMENTADO

	<u>Ejemplo 1 (25% en volumen de conversión, zona de hidrotratamiento en equilibrio de hidrógeno con reformador catalítico)</u>	<u>Ejemplo 2 (41% en volumen de conversión, zona de hidrotratamiento sin equilibrio de hidrógeno con reformador catalítico)</u>
C <sub>3</sub>	4,13	5,4
iC <sub>4</sub>	9,58	15,8
nC <sub>4</sub>	2,70	5,2
C <sub>5</sub>	7,60	12,0
C <sub>6</sub>	8,14	13,9
C <sub>7+</sub>	75,00	58,8

Por lo expuesto anteriormente se puede ver que las ventajas que ofrece el procedimiento del presente invento comprenden: (a) el empleo de una sola



- zona de hidrotreatmento para desulfurar prácticamente una carga de alimentación de hidrocarburo que produce una carga para reformado de 82°C. + con un bajo contenido en azufre, un material de mezcla de elevado índice de octano y componentes LPG; (b) una flexibilidad inherente para variar la relación de LPG a producción de gasolina dentro de unos amplios límites como respuesta a los cambios habidos en la demanda; aumento de conversión por paso en la zona de hidrotreatmento que aumenta la relación de LPG a la gasolina total producida.
- 5.
- 10.

- Se podrían hacer numerosas variaciones en el procedimiento del presente invento descrito en esta Memoria, sin desviarse del espíritu o alcance del mismo. Se pretende que todas esas variaciones queden incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.
- 15.

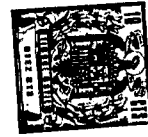
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 25 de Noviembre de 1966, Ser. N° 597.116; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
- 20.
- 25.
- 30.



Patente de Invención por 20 años en España sobre:  
Procedimiento de hidrot ratamiento catalítico de des-  
tilados de hidrocarburo; caracterizándose por lo si-  
guiente:

5. 1.- Procedimiento de hidrot ratamiento catalí-  
tico de destilados de hidrocarburo, caracterizado por-  
que en una zona de hidrot ratamiento se pone en contac-  
to una carga de alimentación de destilado de hidrocar-  
buro, previamente sin hidrorrefinar, que tenga una tem-  
peratura de ebullición comprendida entre 82° y 315,5°C,  
que contenga al menos un 40% en volumen de materiales  
con una temperatura de ebullición del orden de 82° a  
160°C, 10 a 1000 partes por millón de azufre y menos  
de 300 partes por millón de nitrógeno, con hidrógeno  
y un catalizador de hidrot ratamiento que comprenda un  
componente silíceo de cracking y un componente de hi-  
drogenación-deshidrogenación elegido del grupo consis-  
tente en metales del Grupo VIII, los óxidos de metales  
del Grupo VIII y los sulfuros de metales del Grupo VIII,  
realizándose dicho contacto a una temperatura del orden  
de 260° a 454,4°C, una presión del orden de 21,09 a 210,92  
kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad espacial por hora de líquido del  
orden de 0,2 a 10, por lo que dicha carga se convierte,  
en parte, en hidrocarburos con temperaturas de ebullición  
inferiores a 82°C, incluyendo hidrocarburos normalmente  
gaseosos y por lo que, al menos, una parte sustancial  
del azufre existente en dicha carga en forma distinta  
a H<sub>2</sub>S se convierte en H<sub>2</sub>S, separándose del efluente de  
dicha zona de hidrot ratamiento al menos una fracción de  
hidrocarburo normalmente gaseoso, una fracción de hidro-



- carburo  $C_5$  con temperaturas de ebullición del orden de  $93,3^{\circ}C$  y una fracción de hidrocarburo con temperaturas de ebullición del orden de  $82^{\circ}$  a  $232,2^{\circ}C$ , conteniendo al menos un 40% en volúmen de materiales
5. con temperaturas de ebullición del orden de  $82^{\circ}$  a  $160^{\circ}C$  y menos de 10 partes por millón de azufre, reformándose dicha fracción que tiene temperaturas de ebullición comprendidas entre  $82^{\circ}$  y  $232,2^{\circ}C$  para producir un reformado de elevado índice de octano.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador de hidrotratamiento se elige del grupo consistente en catalizadores que comprendan níquel o un compuesto de níquel y un componente corriente de cracking de sílice-alumina,
15. catalizadores que comprendan paladio o un compuesto de paladio y un componente de cracking de tamíz molecular, y catalizadores que comprendan platino o un compuesto de platino y un componente de cracking de tamíz molecular.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material de alimentación de destilado de hidrocarburo se emplea uno que tiene una temperatura de ebullición del orden de  $82^{\circ}$  a  $218,3^{\circ}C$  y que contiene menos del 5% en volúmen de componentes
25.  $C_6$ .
30. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador de hidrotratamiento se emplea uno que comprende níquel o un compuesto de níquel y como material de alimentación de destilado de hidrocarburo se emplea uno que contiene

20 NOV. 1957



menos de 10 partes por millón de nitrógeno.

- 5.- Procedimiento de hidrot ratamiento catalítico de destilados de hidrocarburo; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.
- 5.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 NOV. 1957

CHEVRON RESEARCH COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
P.º. Elmador: E. Hernández Ruiz

SECRET

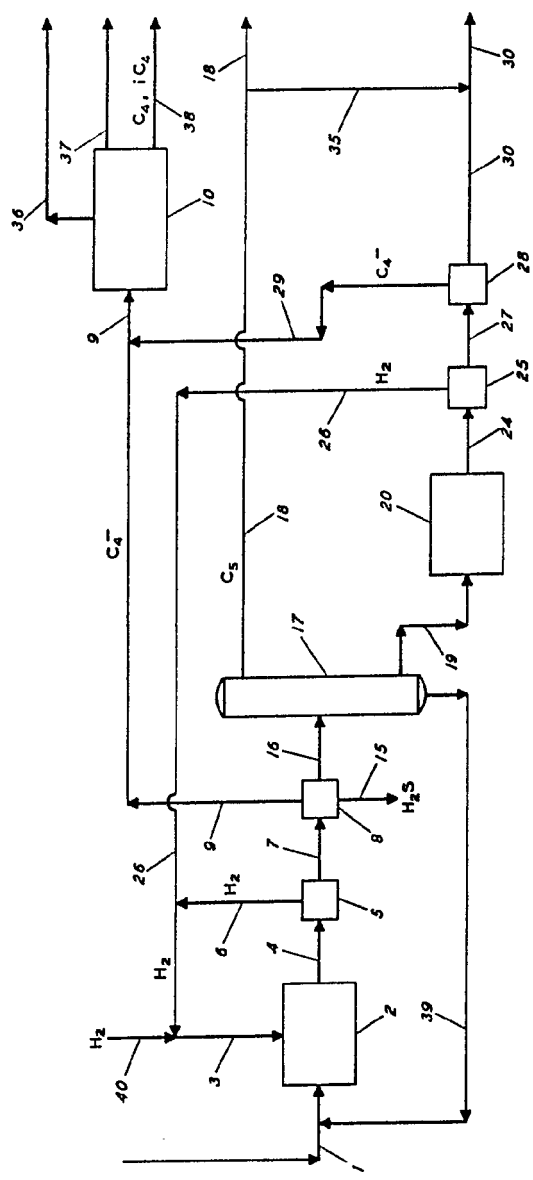
10

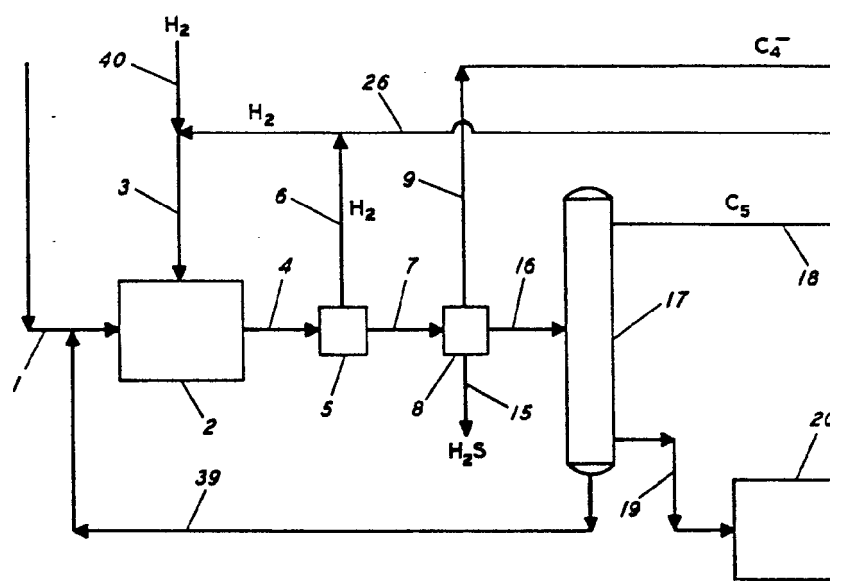
CONFIDENTIAL

20 NOV 1957

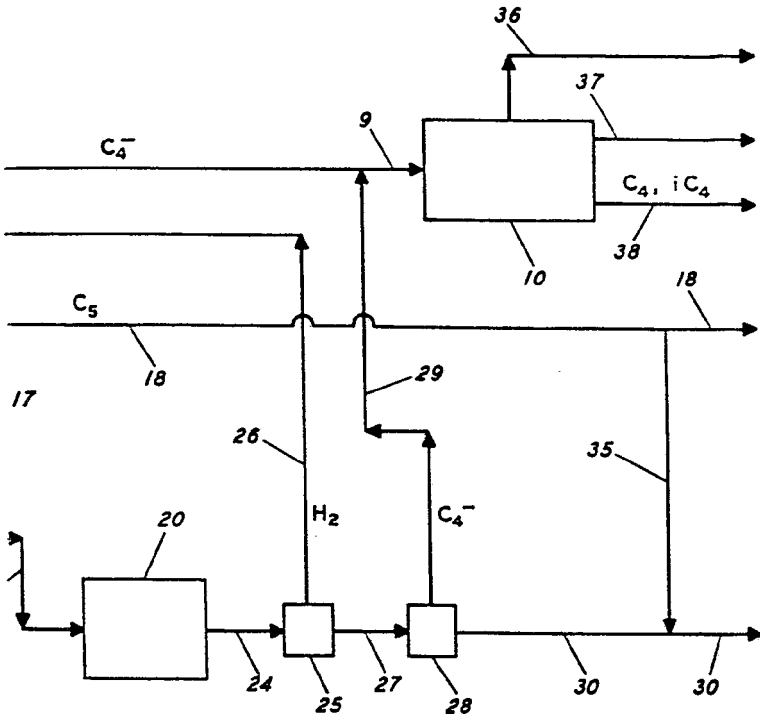
SECRET

20 NOV 1957





20 NOV 1967  
20 NOV 1967



SECRET

20 NOV 1967  
SECRET