

P.- 36.926

Case 1188

347769

**Memoria descriptiva**

FEB 6 1933



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UN MATERIAL  
DE CARGA HIDROCARBONADO " (Clase Internacional C10g)

=====

El invento aquí descrito es un procedimiento para la conversión de aceite crudo de petróleo y las fracciones más pesadas derivadas del mismo, en productos hidrocarbonados de punto de ebullición inferior. Más específicamente, el presente invento se dirige a un procedimiento para convertir en productos más ligeros a los productos de colas de torres de destilación a la presión atmosférica, los productos de colas de torres de vacío (residuo de vacío), a los residuos de aceite crudos, a los aceites crudos de destilación primaria, a los aceites crudos extraídos desde arenas bituminosas o alquitranadas, etc, todos los cuales son citados comunmente como "petróleos crudos", y que contienen una cantidad significativa de material asfáltico y altas concentraciones de azufre.

Los aceites crudos de petróleo, particularmente los aceites pesados extraídos desde arenas bituminosas o alquitranadas, crudos de destilación primaria o reducidos, y residuos de vacío, contienen usualmente compuestos sulfurados de alto peso molecular en cantidades excesivamente grandes. También pueden contener compuestos nitrogenados, complejos organo-metálicos de alto peso molecular que contienen principalmente níquel y vanadio como componentes metálicos, y material asfáltico insoluble en heptano. Se encuentra que este último está formando complejo con azufre, o está enlazado al mismo, y, en cierta extensión, con contaminantes metálicos. A este respecto, los "petróleos crudos" difieren considerablemente de los gasoleos o gasoils pesados en que no están contaminados de forma tan fuerte o grave, y que normalmente no tienen un margen de ebullición tan alto. Un petróleo crudo puede ser caracteri



zado como un material hidrocarbonado pesado del que más del 10,0% (en volumen) hierve por encima de una temperatura de 566°C, que tiene una densidad a 20°C (comparada con agua a 20°C) mayor de 0,9340. Las concentraciones de azufre son excesivamente altas, mayores de 1,0% en peso, y frecuentemente están por encima de 3,0% en peso. Los factores de Residuo de Carbono de Conradson son mayores de 1,0% en peso, y una gran proporción de los petróleos crudos exhiben un factor superior a 10,0. Existe normalmente un abundante suministro de dichos materiales hidrocarbonados, la mayor parte de los cuales tiene una densidad mayor de 1,0000 a 20°C y contiene al menos 30,0% de material que hierve por encima de una temperatura de aproximadamente 566°C. La utilización de estos petróleos crudos muy contaminados, como manantial de productos hidrocarbonados líquidos mas valiosos no es posible a menos que se reduzca fuertemente o agudamente el contenido de azufre y de materiales asfálticos, y una propoción significativa del material puede ser convertida en hidrocarburos destilables, es decir los que hierven por debajo de aproximadamente 566°C.

El procedimiento abarcado por el presente invento se dirige particularmente a la conversión catalítica de petróleos crudos para formar hidrocarburos destilables con rendimientos que pueden ser tan altos como de 80,0% en volumen y algunas veces superiores. Ejemplos específicos de los aceites crudos a los que es adaptable el presente invento, de forma única en su género, incluyen un producto de colas de torre de vacío que tienen una densidad de 1,0209 a 20°C, y que contienen 4,05% en peso



de azufre y 23,7% en peso de asfaltos; un aceite crudo de Kuwait "de destilación primaria", que tiene una densidad de 0,9930 y que contiene 10,1% en peso de asfaltos y 5,2% en peso de azufre; un residuo de vacío que tiene una densidad de 1,0086 y contiene 3,0% de azufre y 4,300 partes por millón (ppm) de nitrógeno; colas de vacío que tienen una densidad de 1,0336 y que contienen 6,15% de azufre, 233 ppm. (en peso) de metales y 12,8% en peso de material asfáltico insoluble en heptano; y un crudo reducido que tiene una densidad de 0,9895 y contiene 4,2% de azufre, 3.400 ppm. de nitrógeno, 166 ppm. de metales y 8,6% en peso de material insoluble en heptano.

El presente invento permite la conversión hasta de 80,0% en volumen de dichos aceites en hidrocarburos destilables, un objetivo que hasta ahora se consideraba imposible de lograr sobre una base económicamente factible. Las dificultades principales residen en la falta de estabilidad frente al azufre de muchos compuestos catalíticos empleados en los procedimientos normales, y en el ensuciamiento del catalizador debido principalmente a las grandes cantidades de material asfáltico y otros productos no destilables. Este material asfáltico comprende o contiene materiales precursores de coque de alto peso molecular, que son insolubles en pentano y/o en heptano, y que usualmente forman complejos con nitrógeno, metales y especialmente azufre. Generalmente, se encuentra que el material asfáltico está dispersado en el petróleo crudo, y cuando es sometido a calor, tal como en el procedimiento de destilación en vacío, tiene la tendencia a flocular y polimerizarse por lo que se hace extremadamente difícil



la conversión del mismo en productos insolubles en aceite más valiosos. Las colas pesadas procedentes de una columna típica de destilación en vacío de aceite crudo (residuo de vacío) pueden tener un factor de Residuo de Carbono de Conradson de 16,0% en peso. Generalmente, dicho material es útil solamente como asfalto para carreteras, o como un combustible de calidad extremadamente baja cuando es diluido con hidrocarburos destilados tales como que roseno, y gas-oil o gasoleo ligero.

10                   Hasta ahora, en el tratamiento o transformación catalítico de dicho material hidrocarbonado, se han adelantado dos soluciones principales: la hidrogenación en fase líquida, y el craqueo con hidrógeno en fase vapor. En el primer procedimiento, el aceite de fase líquida es  
15                   hecho pasar hacia arriba, en mezcla con hidrógeno dentro de un lecho fijo o suspensión de partículas de catalizador finamente divididas. Aunque posiblemente es eficaz para eliminar al menos una parte de los complejos organometálicos, este tipo de procedimientos es relativamente  
20                   ineficaz en lo que respecta a los asfaltos insolubles que están dispersados en la carga. Esta ineficacia se cree que es debida a una falta de contacto simultáneo adecuado entre las partículas de catalizador y el material asfáltico en la presencia de suficiente cantidad de hidrógeno  
25                   para realizar la conversión. Además, como la zona de reacción es mantenida generalmente a una temperatura de al menos aproximadamente 500°C, la retención de los asfaltos no convertidos, suspendidos en un aceite de fase líquida libre durante un extenso o prolongado periodo de tiempo,  
30                   dará lugar a una floculación, haciendo más difícil sustan



cialmente la conversión del mismo. Además, la eficacia -  
del contacto de hidrógeno con aceite, que se puede obtener  
haciendo borbotear hidrógeno a través de una masa líquida  
extensa, es relativamente baja. Se han descrito algunos  
5 procedimientos que se basan extensamente en reacciones de  
craqueo térmico en la presencia de hidrógeno. Los cuerpos  
compuestos catalíticos empleados en este tipo de procedi-  
miento tienden a sucumbir rápidamente a la desactivación  
como resultado de la deposición de coque sobre los mismos.  
10 Dicho procedimiento requiere un sistema de regeneración  
de catalizador de alta capacidad adecuado con el fin de  
realizar el procedimiento sobre una base continua. Además,  
tales procedimientos son incapaces de efectuar una conver-  
sión sustancial del material asfáltico.

15 Dicho de forma breve, el presente invento reali-  
za un método en el que el material asfáltico es mantenido  
en un estado dispersado en una fase líquida que es rica -  
en hidrógeno. Este material entra en íntimo contacto con  
un catalizador que es capaz de efectuar una reacción entre  
20 el hidrógeno y el material asfáltico. La fase líquida es-  
tá dispersada a su vez en una fase gaseosa rica en hidró-  
geno, de manera que el hidrógeno disuelto es repuesto de  
forma continua. Esta dispersión doble y el contacto ínti-  
mo y rápido con las superficies catalíticas supera las di-  
25 ficultades que se han encontrado en procedimientos ante-  
riores, en los que los excesivos periodos de permanencia  
y el agotamiento local del suministro de hidrógeno permi-  
ten la aglomeración de los productos asfálticos y otras -  
especies o clases de alto peso molecular. Dichos productos  
30 aglomerados están incluso menos disponibles o accesibles



5 para el hidrógeno, y por lo tanto no son susceptibles de realizar la reacción catalítica. Forman eventualmente coque, el cual resulta depositado sobre el catalizador, reduciendo de esta manera de forma adicional la actividad catalítica en el sistema.

10 El objeto principal del presente invento es el de crear un procedimiento catalítico económicamente factible para la desulfuración y conversión de petróleos - crudos en hidrocarburos destilables de menor peso molecular y menor margen de ebullición. Tal como se indica a - continuación mediante un ejemplo específico, la práctica del presente procedimiento da como resultado un producto hidrocarbonado destilable en una cantidad de aproximadamente 80,0% en volumen del material de carga de petróleo crudo.

15 Otro objeto consiste en convertir un material de carga hidrocarbonado pesado, del cual una cantidad significativa exhibe un margen de ebullición por encima de una temperatura de 566°C (es decir, al menos aproximadamente 10,0% hierve por encima de esta temperatura, y frecuentemente más de 30,0%), en hidrocarburos destilables de menor punto de ebullición.

20 Otro objeto del presente invento es el de crear un procedimiento para desulfurar y convertir petróleos - crudos que tienen una densidad, a 20°C, mayor de aproximadamente 0,9340, y producir hidrocarburos destilables - que hierven por debajo de 427°C, a partir de materiales de carga, o porciones seleccionadas de los mismos, que tienen una densidad mayor de aproximadamente 1,000.

30 Otro objeto es el de realizar la conversión y



desulfuración de petróleos crudos con mínimas pérdidas de rendimiento en forma de asfaltos y/o residuos.

Correspondientemente, el presente invento crea un procedimiento para la conversión de un material de carga hidrocarbonado, del cual al menos el 10,0% en volumen hierve por encima de aproximadamente 566°C, y que -  
5 contiene al menos aproximadamente 1,0% en peso de azufre, para formar un producto del cual una porción sustancial hierve por debajo de aproximadamente 371°C, y que contiene  
10 menos de 1,0% en peso de azufre, caracterizado por,

a) separar dicho material de carga en una primera zona de separación para proporcionar una fracción ligera que tiene un punto de ebullición de destilación final dentro de un margen desde aproximadamente 343°C, y  
15 aproximadamente 454°C, y una fracción pesada que tiene un punto de ebullición de destilación inicial por encima de aproximadamente 343°C;

b) mezclar dicha fracción pesada con hidrógeno y calentar la mezcla resultante hasta una temperatura por encima de aproximadamente 371°C;

c) poner en contacto la mezcla calentada resultante con un cuerpo compuesto catalítico en una primera zona de conversión mantenida a una presión mayor de 68 atmósferas manométricas.

d) separar el fluido saliente resultante de la zona de conversión, en una segunda zona de separación que está sustancialmente a la misma presión que la de dicha primera zona de conversión, y a una temperatura por encima de aproximadamente 371°C, para proporcionar una primera  
25 corriente de vapor y una primera corriente de líquido.  
30



e) separar adicionalmente al menos una porción de dicha primera corriente de líquido, en una tercera zona de separación que está a una presión dentro de un margen desde una presión inferior a la atmosférica hasta -  
5 aproximadamente 6,8 atmósferas manométricas y a una temperatura dentro de un margen entre aproximadamente 288°C y aproximadamente 482°C, para proporcionar una fracción de residuo y una segunda corriente de vapor.

f) combinar dicha segunda corriente de vapor, dicha primera corriente de vapor, y dicha fracción ligera; y poner en contacto la mezcla resultante con un cuerpo -  
10 compuesto catalítico en una segunda zona de conversión - bajo condiciones seleccionadas para convertir los compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno é hidrocarburos,  
15 y

g) separar el fluido saliente de la segunda zona de conversión, en una cuarta zona de separación que está a una temperatura dentro de un margen entre aproximadamente 15,6°C y aproximadamente 54°C, para proporcionar  
20 una tercera corriente de vapor rica en hidrógeno, y un producto hidrocarbonado normalmente líquido.

De acuerdo con una característica preferida de los inventores, una corriente gaseosa rica en hidrógeno puede ser introducida en la segunda zona de conversión  
25 para facilitar la eliminación destructiva o por destrucción del azufre.

Otras características preferidas del presente invento se refieren a condiciones de trabajo particulares y a corrientes de reciclado o recirculación internas. Las  
30 últimas incluyen la recirculación o reciclado de la ter-



cera corriente de vapor rica en hidrógeno para combinarse con la fracción pesada que resulta de la separación inicial, antes de hacerla reaccionar en la primera zona de conversión. En el ejemplo específico que sigue, esta tercera corriente de vapor constituye más de aproximadamente 80,0% en volumen de hidrógeno. Al menos una porción de la primera corriente líquida procedente de la segunda zona de separación es desviada y combinada con la fracción pesada y con hidrógeno, y sirve como una especie o tipo de corriente disolvente para mantener a los productos - asfálticos dispersados y disponibles o accesibles tanto para el hidrógeno como para el catalizador en la zona de conversión. La porción desviada puede ser combinada, en algunos casos, con el material de carga de nueva aportación, antes de su separación inicial, o puede ser combinada en parte con la mezcla calentada de hidrógeno y dicha fracción pesada. Cuando lo demandan las variables del procedimiento, una porción de la primera corriente líquida puede ser combinada con la carga de nueva aportación - con la mezcla calentada de fracción pesada y con hidrógeno, y/o con la mezcla no calentada de los mismos. En una realización preferida, una segunda porción de la primera corriente líquida es enfriada y reciclada o recirculada a la entrada en esta segunda zona de separación para servir allí para el enfriamiento rápido del fluido saliente de la zona de conversión de tal manera que la temperatura dentro de la zona esté en un nivel máximo de 399°C. Así, la temperatura de la segunda zona de separación es controlada para actuar dentro del margen entre aproximadamente 371°C y aproximadamente 399°C. Temperaturas más bajas -



5 permiten que las sales de amonio, que resultan de la conversión de los compuestos nitrogenados, precipiten o caigan dentro de la fase líquida, llevando a cabo o produciendo de esta manera graves problemas de obstrucción o taponamiento alrededor del calentador, mientras que temperaturas más altas hacen que los hidrocarburos más pesados que contienen productos asfálticos no convertidos sean arrastrados por la fase vapor.

10 Como el aceite pesado caliente, procedente de la zona de conversión puede dar lugar a graves problemas de emulsificación como resultado de la producción conjunta de agua, este segundo separador caliente se emplea - también para separar el aceite pesado en forma de una fase líquida desde una fase vapor que contiene hidrocarburos más ligeros, hidrógeno y agua. Este separador caliente es  
15 mantenido esencialmente a la misma presión que la zona de conversión, y esencialmente a la misma temperatura del fluido saliente de la zona de conversión. Tal como se indica aquí anteriormente, en una realización preferida, se controla la temperatura dentro del margen de aproximadamente 371°C y aproximadamente 399°C.

20 Una tercera zona de separación actúa como una zona de evaporación súbita caliente a una presión significativamente reducida entre una presión inferior a la atmosférica y aproximadamente 6,8 atmósferas manométricas, y  
25 puede comprender una cámara de evaporación súbita a baja presión (por ejemplo a aproximadamente 4,1 atmósferas manométricas), si se desea en combinación con una columna de vacío mantenida a aproximadamente 50 a 60 mm. de Hg absolutos. La zona de evaporación súbita caliente sirve para  
30



eliminar adicionalmente las dificultades que proceden de los problemas de emulsificación, creando una fracción de residuo que contiene los productos asfálticos no convertidos y una cantidad significativa de los compuestos sulfurados no convertidos en la primera zona de conversión. Además, se simplifican en gran manera las subsiguientes separaciones y/o destilaciones.

Antes de describir el presente invento con referencia a los dibujos anejos, se cree que son necesarias algunas definiciones con el fin de obtener una clara comprensión. En la presente memoria y en las reivindicaciones siguientes, se pretende que el término "una presión sustancialmente la misma que", o "una temperatura sustancialmente la misma que", signifique que la presión o la temperatura en un recipiente aguas abajo sean invariables con relación a las del recipiente aguas arriba inmediatamente precedente, excepto la pérdida de presión normal debida a la circulación del fluido, y la pérdida de temperatura normal debida a la pérdida de calor durante la transferencia de materiales de una zona a otra. Por ejemplo, cuando la zona de conversión puede estar a una presión de aproximadamente 180 atmósferas manométricas y la temperatura del fluido saliente puede ser de aproximadamente 469°C, la primera zona de separación (separador caliente) funcionará a una presión de aproximadamente 172 atmósferas manométricas, siendo debida la diferencia solo a la disminución o caída normal de presión. Tal como se ha indicado anteriormente, se prefiere enfriar rápidamente esta corriente hasta aproximadamente 399°C. Similarmente, la segunda zona de separación funcionará a una presión signifi





mente 371°C, con un límite superior de aproximadamente -  
427°C, medido en la entrada del lecho de catalizador. Co-  
mo las reacciones que se efectúan son grandemente exotér-  
micas, el fluido saliente de la zona de reacción estará  
5 a una temperatura más alta. Con el fin de conservar la -  
estabilidad del catalizador, se prefiere controlar la tem-  
peratura de entrada, de tal manera que la temperatura del  
fluido saliente no sobrepase un límite máximo de aproxi-  
madamente 482°C. Se mezcla hidrógeno con el material de  
10 carga de petróleo crudo por medio de un reciclado con com-  
presión, en una cantidad generalmente menor de aproximada-  
mente 1,78 m<sup>3</sup> en condiciones normales por litro de carga  
(MCNL), a la presión de trabajo seleccionada, y preferi-  
blemente en una cantidad entre aproximadamente 0,53 y apro-  
15 ximadamente 1,07 MCNL. La presión de trabajo será mayor  
de 68 atmósferas manométricas (atm.m.) y generalmente -  
estará dentro del margen de aproximadamente 102 atm.m. a  
aproximadamente 204 atm.m. El aceite crudo pasa a través  
del catalizador con una velocidad especial horaria de lí-  
20 quido (definida como volúmenes de carga hidrocarbonada -  
líquida por hora, medidos a 15,6°C, por volumen de cata-  
lizador dispuesto en la zona de reacción), de aproximada-  
mente 0,25 a aproximadamente 2,0. El presente procedimien-  
to conduce espontáneamente con facilidad a un tratamiento  
25 continuo en un recipiente cerrado a través del cual es -  
hecha pasar la mezcla de material de carga hidrocarbonado  
é hidrógeno. Se prefiere particularmente introducir la -  
mezcla en la zona de conversión de una manera tal que la  
misma pase a través del recipiente en flujo descendente.  
30 La parte interior del recipiente puede estar construida



A 6

de cualquier manera apropiada capaz de proporcionar el contacto íntimo requerido entre el material de carga líquido, la mezcla gaseosa, y el catalizador. En muchos casos, puede ser deseable disponer en la zona de reacción una -  
5 sección o lecho de material inerte, tal como partículas de granito, porcelanas, silletas de Berl, arena o aluminio ú otras virutas metálicas, o utilizar platos perforados, con el fin de facilitar la distribución de la carga.

Tal como se ha indicado anteriormente, se emplea el hidrógeno en mezcla con el material de carga, y preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 0,53 y  
10 aproximadamente 1,07 MCNL. La corriente gaseosa que contiene hidrógeno, designada aquí algunas veces como "hidrógeno de reciclado o recirculación" como es recirculada o  
15 reciclada convenientemente exteriormente con relación a la zona de conversión, cumplimenta o realiza varias funciones: sirve como agente hidrogenante, como portador de calor, y particularmente como medio para separar material -  
convertido desde el cuerpo compuesto catalítico, exponiendo de esta manera todavía más lugares catalíticamente activos para el material de carga hidrocarbonado no convertido entrante. Dado que se realizará alguna hidrogenación  
20 habrá un consumo neto de hidrógeno. Para suplementarlo o reponerlo, se añade hidrógeno al sistema desde cualquier manantial externo apropiado.  
25

El cuerpo compuesto catalítico dispuesto en la primera y en la segunda zonas de conversión puede estar caracterizado por comprender un componente metálico que tiene actividad de hidrogenación, el cual componente es  
30 mezclado o compuesto con un material de soporte de óxido



inorgánico refractario de origen natural o sintético. El método exacto de fabricación del material de soporte no se considera esencial para el presente invento. Se prefiere generalmente un soporte silíceo tal como uno con 38'0% de alúmina y 12'0% de sílice, o uno con 63'0% de alúmina y 37'0% de sílice. Componentes metálicos apropiados que tienen actividad de hidrogenación son los seleccionados del grupo que consiste en los metales de los grupos VI - B y VIII de la TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS. Así, el cuerpo compuesto catalítico puede comprender uno o más componentes metálicos del grupo del molibdeno, wolframio, cromo, hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, iridio, osmio, rodio, rutenio y mezclas de los mismos. La concentración del componente o componentes metálicos catalíticamente activos, depende principalmente del metal particular, así como de las características del material de carga. Por ejemplo, con respecto a la primera zona de conversión, los componentes metálicos del grupo VI = B están presentes preferiblemente en cantidades dentro del margen de aproximadamente 1'0% a aproximadamente 20'0% en peso, los metales del grupo del hierro en una cantidad dentro del margen de aproximadamente 0'2% a aproximadamente 10'0% en peso, mientras que los metales del grupo del platino están presentes preferiblemente en una cantidad dentro del margen de aproximadamente 0'1% a aproximadamente 5'0% en peso, todos los cuales están calculados como si los componentes estuviesen en el cuerpo compuesto catalítico acabado en forma del metal elemental.

El material de soporte de óxido inorgánico refractario puede comprender alúmina, sílice, óxido de zir-



5 conio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de boro, óxido de estroncio, u óxido de hafnio y mezclas de dos o más, incluyendo sílice y alúmina, sílice y óxido de zirconio, sílice y óxido de magnesio, sílice y óxido de titanio, alúmina y óxido de zirconio, sílice-alúmina y fosfato de boro, alúmina y óxido de magnesio, alúmina y óxido de titanio, óxido de magnesio y óxido de zirconio, óxido de titanio y óxido de zirconio, óxido de magnesio y óxido de titanio, sílice-alúmina y óxido de zirconio, sílice-alúmina y óxido de magnesio, sílice-alúmina y óxido de titanio, sílice-óxido de magnesio y óxido de zirconio y sílice-alúmina y óxido de boro. Se prefiere utilizar un material de soporte que contiene al menos una porción de sílice y preferiblemente un cuerpo compuesto de alúmina y sílice, estando la alúmina en la mayor proporción.

20 Tal como se ha indicado anteriormente, la fracción ligera, separada inicialmente del material de carga de nueva aportación, se desvía de la primera zona de conversión y es mezclada con las fases de vapor, o los líquidos condensados de la misma, procedentes de la segunda y de la tercera zonas de separación para la conversión en forma de una mezcla en la segunda zona de conversión. Por lo tanto, generalmente, la carga a la segunda zona de conversión contendrá hidrocarburos normalmente líquidos tanto ligeros como pesados, componentes gaseosos, incluyendo gases hidrocarbonados ligeros, hidrógeno, y sulfuro de hidrógeno. Usualmente, el punto de ebullición de final de destilación de este material será de 593°C, o menor, estando el mayor volumen del mismo dentro del margen de 343 a 593°C, aunque una cantidad significativa



comprenderá butanos e hidrocarburos más pesados, hasta compuestos que hierven a aproximadamente 204°C. En lo que respecta a esta segunda zona de conversión, las condiciones de trabajo dependerán en gran extensión de las características de la carga total a la misma y de la calidad y cantidad del producto deseado. Sin embargo, generalmente, la zona de conversión será mantenida a una temperatura dentro de un margen de aproximadamente 260°C y aproximadamente 538°C, y bajo una presión impuesta dentro de un margen de aproximadamente 34 a aproximadamente 204 atm. m. En esta zona de conversión, el material de carga hidrocarbonado entra en contacto preferiblemente con el cuerpo compuesto catalítico con una velocidad espacial horaria de líquido entre aproximadamente 0'5 y aproximadamente 10'0.

El catalizador dispuesto en la segunda zona de conversión sirve para la doble función de convertir adicionalmente los compuestos sulfurados y nitrogenados, y de convertir a los hidrocarburos, que hierven por encima de aproximadamente 371°C hasta 427°C, en hidrocarburos de menor punto de ebullición. Un catalizador particularmente apropiado, comprende cantidades relativamente grandes de un metal del grupo VI-B (por ejemplo de 6'0% a 45'0% en peso de molibdeno) y cantidades menores de un metal del grupo del hierro (por ejemplo de 1'0% aproximadamente 6'0% en peso de níquel).

Otras condiciones y técnicas de trabajo preferidas se darán en unión con la siguiente descripción del presente procedimiento. Para describir adicionalmente este procedimiento, se hará referencia a los dibujos anejos



que ilustran una realización específica. En los dibujos, la realización es ilustrada por medio de un organigrama o diagrama de flujo simplificado en el que se han omitido detalles tales como bombas, instrumentos y controles, circuitos de cambiadores de calor y de recuperación de calor, válvulas, conducciones de iniciación y accesorios similares, por no ser esenciales para la comprensión de las técnicas implicadas. La utilización de dichos diversos dispositivos para modificar el procedimiento se encuentra bien dentro del alcance para un técnico en la materia.

Con el fin de demostrar la realización ilustrada, se describirán los dibujos en conexión con la conversión de un aceite crudo en una unidad a escala comercial. Se ha de sobreentender que los materiales de carga, las composiciones de corriente, las condiciones de trabajo, el diseño de los fraccionadores, separadores y similares, son solo ilustrativos, y pueden variar ampliamente sin apartarse del espíritu del presente invento.

Haciendo ahora referencia a los dibujos, 93.300 kg/h de un aceite crudo, del cual aproximadamente el 15,0% hierve por encima de una temperatura de 566°C, que tiene una densidad de 0'9402 a 20°C y un peso molecular medio de aproximadamente 346, penetran en el procedimiento por la conducción 1. Los contaminantes característicos de este aceite crudo incluyen 3'25% en peso de azufre 2.400 ppm. de nitrógeno, aproximadamente 170 ppm. de metales y un poco más de aproximadamente 8'0% en peso de productos asfálticos insolubles en heptano. El material de la conducción 1 se encuentra a una temperatura de aproximadamente 385°C y en fase mixta, cuando penetra en una primera



5 zona de separación, denominada convenientemente columna  
de evaporación súbita a la presión atmosférica 2. Aunque  
la separación inicial del material de carga de nueva  
aportación se puede efectuar de cualquier manera apropia-  
da que produzca una fracción ligera que contiene la mayor  
parte de los hidrocarburos destilables de la alimentación,  
la utilización de una zona de evaporación súbita a una  
presión que es esencialmente la atmosférica está seleccio-  
nada considerando la facilidad de separación en el punto  
10 de corte o fraccionamiento seleccionado, así como los as-  
pectos económicos.

Una fracción ligera, principalmente en forma  
de vapor, es retirada como cabezas en la conducción 3,  
en la cantidad de 28.500 kg/h, y tiene un peso molecular  
15 medio de aproximadamente 188. Una fracción pesada, que  
comprende 64.800 kg/h, que tiene un peso molecular de  
aproximadamente 548, es retirada por la conducción 4. Es-  
ta fracción pesada, a una temperatura de aproximadamente  
382°C, es mezclada con 60.600 kg/h de corriente de recir-  
20 culación o reciclación de colas al separador caliente por  
la conducción 5 (cuyo manantial es descrito seguidamente)  
y una corriente de hidrógeno de reciclación o recircula-  
ción, en una cantidad de aproximadamente 36.700 kg/h, por  
la conducción 6. Esta corriente rica en hidrógeno tiene  
25 aproximadamente 81,5% en moles de hidrógeno, del cual -  
1.290 kg/h son hidrógeno de reposición procedente de un  
manantial externo (conducción 7). La mezcla total penetra  
en el calentador 8, en el que se aumenta la temperatura  
hasta un margen o nivel de aproximadamente 446°C. La co-  
30 rriente calentada continúa por la conducción 9 a la zona



de conversión 10 que se encuentra bajo una presión impuesta o aplicada (en la entrada de la misma) de aproximadamente 180 atmósferas manométricas.

5 El fluido saliente de la zona de conversión - abandona el reactor 10 por la conducción 11 a una temperatura de aproximadamente 469°C, y a una presión de aproximadamente 177 atmósferas manométricas. Después de su utilización como medio de intercambio de calor, el fluido saliente es hecho pasar al separador caliente 12 a una  
10 temperatura de aproximadamente 399°C y a una presión ligeramente menor de aproximadamente 176 atmósferas manométricas. Se deberá hacer observar que la presión en esta sección inicial del procedimiento es sustancialmente la misma en todo el aparato, resultando naturalmente las -  
15 presiones más bajas de la caída o disminución de presión normal, debida a la circulación del fluido.

Una fase principalmente en forma de vapor es retirada del separador 12 por la conducción 14, en una cantidad de 67.900 kg/h. Una fase líquida es retirada del  
20 separador 12 por la conducción 13, y una porción de ella es desviada por la conducción 5 para ser combinada con la fracción pesada en la conducción 4. El fluido saliente de fase líquida en la conducción 13 (que abandona el separador 12) se encuentra en una cantidad total de 94.200  
25 kg/h, y de estos 60.600 kg/h son desviados por la conducción 5. La porción permanente continúa por la conducción 13, y penetra en la zona de evaporación súbita caliente 15 a una temperatura de aproximadamente 388°C. En la realización ilustrada, la zona de evaporación súbita caliente  
30 te 15 funciona a una presión de aproximadamente 5,1 atmós



5                   feras manométricas. La cantidad de material desviado por la conducción 5 del fluido saliente del separador caliente en la conducción 13, dependerá principalmente del grado de contaminación del material de carga. Generalmente, sin embargo, la cantidad será tal que la proporción de alimentaciones combinadas (alimentación total dividida por la alimentación de nueva aportación) al reactor 10 se encuentra dentro del margen de 1,25 a aproximadamente 3,0.

10                   Una fracción de residuo, que tiene un peso molecular de aproximadamente 880, es retirada de la zona de evaporación súbita caliente 15 por la conducción 16 en una cantidad de aproximadamente 7.200 kg/h. Una fracción en forma de vapor, en una cantidad de 26.400 kg/h, es retirada por la conducción 17, y es mezclada en la conducción 3 con la fracción ligera procedente de la zona de separación 2; también mezclada con la fracción ligera se encuentra la fase principalmente en forma de vapor procedente del separador 12. La mezcla continúa por la conducción 3, en una cantidad total de 124.062 kg/h, hacia el calentador 18, en el que la temperatura es aumentada hasta aproximadamente 441°C. En la realización ilustrada, se añaden 1.262 kg/h de hidrógeno de reposición a esta carga, por la conducción 25. La carga calentada pasa a través de la conducción 19 al reactor 26 mantenido a una presión de aproximadamente 176,5 atmósferas manométricas por medios de compresión no mostrados. El fluido saliente del reactor 26, que sale por la conducción 20, se encuentra a una temperatura de aproximadamente 469°C. Después de pasar por el condensador 21 y la conducción 22, el fluido sa-



liente penetra en el separador frío 23 a una temperatura de aproximadamente 49°C. Una fase gaseosa rica en hidrógeno es retirada del separador 23 por la conducción 6, en la cantidad de 35.410 kg/h y es recirculada o reciclada, para ser combinada de esta manera con la fracción pesada en la conducción 4. El producto líquido es retirado del separador 23 por la conducción 24.

Aunque no se ilustra en los dibujos, se reconocerá fácilmente que la corriente de producto de la conducción 24 puede ser sometida a una variedad de separaciones y/o fraccionamientos subsiguientes para recuperar cualquier mezcla o mezclas de margen de ebullición deseado, o corrientes de componentes sustancialmente puros. Significativamente, los hidrocarburos normalmente líquidos - que hierven por debajo de aproximadamente 371°C, en la corriente de producto total de la conducción 24, contiene menos de 0,001% en peso de azufre (menos de 10,0 ppm).

Tal como se ha indicado anteriormente, se describió el dibujo en relación con una instalación o unidad a escala comercial. Los datos presentados son los que proceden de una instalación diseñada para tratar 99.300 litros por día del aceite crudo, para producir hidrocarburos con un máximo de destilados medios. Sobre esta base, la fracción pesada de la conducción 4 se encuentra en una cantidad de 65.500 litros por día que tienen una densidad de 0,9895; la fracción ligera de la conducción 3 se encuentra en una cantidad de 33.800 litros por día que tienen una densidad de 0,8448. La fracción de residuo de la conducción 15 tiene una densidad de 1,0663 y es producida en una cantidad de 6.750 litros por día. En el caso en -



6

que la corriente de producto de la conducción 24 es separada adicionalmente para concentrar los hidrocarburos normalmente líquidos y para proporcionar una corriente gaseosa a la que se pretende tratar con el fin de recuperar hidrógeno e hidrocarburos líquidos adicionales, el primero es recuperado en una cantidad de 105.500 litros por día y los últimos en una cantidad de 136.00 m<sup>3</sup> en condiciones normales por día. Un análisis de componentes de las dos corrientes recuperadas del producto en la conducción 24 está presentado en la siguiente Tabla I:

TABLA I : ANALISIS DEL PRODUCTO (MOLES-KG POR HORA)

<u>Componentes</u>	<u>Fase gaseosa</u>	<u>Corriente líquida</u>
Sulfuro de hidrógeno	38,1	54,0
Hidrógeno	112,1	2,0
15 Metano	61,3	12,7
Etano	11,8	11,4
Propano	6,8	18,4
Hidrocarburos C <sub>4</sub>	3,1	20,8
Hidrocarburos C <sub>5</sub>	1,0	16,6
20 Hidrocarburos C <sub>6</sub>	0,8	28,8
Hidrocarburos C <sub>7</sub> -p. eb. 204°C	0,3	157,2
P. de eb. 204°C - 371°C	---	272,2

Se deberá hacer observar que se produce una cantidad considerable de hidrocarburos del margen de ebullición de la gasolina (es decir los que hierven hasta 204°C e incluyen butanos). De los 594,1 moles Kg por hora de la corriente líquida en la tabla I, 232,7 se encuentran en el margen de ebullición de la gasolina.



F 6 FEB 1964

Con respecto a la fracción líquida más pesada, que contiene los hidrocarburos que hierven en el margen desde 204°C a 371°C, un esquema para la utilización subsiguiente sería como material de carga a un procedimiento de craqueo con hidrógeno para producir hidrocarburos adicionales del margen de ebullición de la gasolina. Similarmente, la porción de butano hasta el p. de eb. 204°C puede ser sometida a reforma catalítica para la producción de hidrocarburos aromáticos y gas de petróleo licuado. Este, así como otros esquemas de tratamiento resultarán evidentes para los técnicos en el ramo de las técnicas de refinación de petróleo.

Los análisis de componentes de las corrientes principales en el organigrama o esquema de flujo ilustrado están dados en las tablas siguientes, y se presentan sobre la base de moles kg hora. El caudal de carga de alimentación de nueva aportación, a la cámara de evaporación súbita a la presión atmosférica 2, es de 269,5 moles kg/hora, de los cuales 151,8 moles kg/hora pasan en la fracción de cabezas. Por razones de conveniencia, esta corriente es citada en la tabla III como un gas-oil o gasoleo. Los restantes 117,7 moles kg/hora son combinados con las diversas corrientes de recirculación o reciclación tal como se describe anteriormente, y son cargados a la primera zona de conversión. El caudal total de hidrógeno de reposición es de 1.049 moles kg/hora, de los cuales 272,2 moles kg por hora están constituidos por metano. En la tabla II, los análisis están presentados para la carga total a la primera zona de conversión 10 (conducción 9), el fluido saliente de la zona de conversión total (conduc

3.2.68



ción 11) y el líquido de separador caliente neto a la zona de evaporación súbita caliente (conducción 13), después que se ha desviado una porción por la conducción 5 como recirculación o reciclación caliente.

5

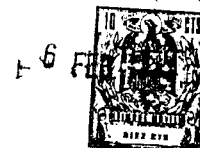
TABLA II : ANALISIS DE CORRIENTE, MOLES KG/HORA

<u>Conducción número</u>	<u>9</u>	<u>11</u>	<u>13</u>
<u>Componente</u>			
Sulfuro de hidrógeno	201,5	268,2	4,1
Hidrógeno	5140,0	4670,0	51,1
10 Metano	811,0	846,0	10,6
Etano	87,1	103,5	2,4
Propano	50,8	65,8	1,6
Butanos	25,0	35,0	1,0
Pentanos	8,6	15,0	0,5
15 Hexanos	5,0	14,5	0,6
C <sub>7</sub> -p. de eb. 204°C	7,7	46,3	2,8
De p. de eb. 204°C-343°C	32,7	137,1	18,1
De p. de eb. 343°C-385°C	40,0	35,9	10,3
De p. de eb. 385°C-413°C	37,2	36,8	11,2
20 De p. de eb. 413°C-441°C	37,2	37,2	11,9
De p. de eb. 441°C-482°C	36,8	36,8	12,5
De p. de eb. 482°C-566°C	34,5	34,1	12,0
De p. de eb. 566°C- y más	52,6	23,2	8,2

25

Los 8,2 kg/hora moles del material de p. de eb. 566°C y superior son los que son retirados de la zona de evaporación súbita caliente 15 como fracción de residuo por la conducción 16.

En la siguiente Tabla III, los análisis de com-



ponentes estándares para la fase vapor del separador caliente (conducción 14), la carga total a la segunda zona de conversión 26 (conducción 19) y el fluido saliente - total de la segunda zona de conversión (conducción 20).

5

TABLA III : ANALISIS DE CORRIENTE, MOLES KG/HORA

<u>Conducción número</u>	<u>14</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
<u>Componente</u>			
Sulfuro de hidrógeno	252,1	295,1	344,1
Hidrógeno	4520,0	5870,0	6047,0
10 Metano	820,1	976,0	1089,0
Etano	96,6	113,7	130,3
Propano	61,2	71,6	87,3
Butanos	32,2	37,6	53,1
Pentanos	13,2	15,4	27,4
15 Hexanos	13,2	15,2	35,7
C <sub>7</sub> -p. de eb. 204°C	38,6	44,6	161,1
De p. de eb. 204°C-343°C	86,1	104,2	---
De p. de eb. 343°C-385°C	6,8	17,2	---
De p. de eb. 385°C-413°C	5,0	16,2	---
20 De p. de eb. 413°C-441°C	3,6	15,6	---
De p. de eb. 441°C-482°C	1,4	13,9	---
De p. de eb. 482°C-566°C	0,5	12,4	---
204°C-371°C	---	---	272,8
Gas-oil*	---	151,8	---

25

\* La fracción pesada separada inicialmente del material de carga de nueva aportación total en la conducción 4.



Para resumir, la siguiente tabla IV está presentada para ilustrar los rendimientos de diversos componentes hidrocarbonados a partir del material de carga de aceite crudo. Tal como se ha indicado anteriormente, el objeto de esta instalación a escala comercial es el de hacer máximo el rendimiento de hidrocarburos líquidos - sustancialmente exentos de azufre que hierven por debajo de aproximadamente 371°C.

TABLA IV : RENDIMIENTOS GLOBALES DE PRODUCTO

	<u>Densidad<sup>⊗</sup></u>	<u>Litros/hora</u>	<u>% en volumen</u>	<u>% en peso</u>
10				
Aceite crudo	,9402	99.300	100,00	100,00
Hidrógeno consumido	---	---	---	1,95
Amoniaco	---	---	---	0,26
Sulfuro de hidrógeno	---	---	---	3,36
15				
Metano	---	---	---	0,74
Etano	---	---	---	0,75
Propano	---	---	---	1,19
Isobutano	---	726	0,73	0,45
n-butano	---	1.680	1,69	1,04
20				
Iso-pentano	---	1.010	1,02	0,68
n-pentano	---	1.018	1,03	0,69
hexanos	---	3.662	3,69	2,73
C <sub>7</sub> -p. de eb. 204°C	,7612	24.610	24,81	20,07
p. de eb. 204°C-371°C	,8360	60.780	68,43	62,28
25				
Residuos	1,0663	6.740	6,80	7,71

⊗ Densidad a 20°C.

La memoria y los ejemplos precedentes ilustran claramente el método de conducir o realizar el presente



procedimiento para la conversión y desulfuración de petró-  
leos crudos, e indican los beneficios aportados por la -  
utilización de los mismos.

5 La presente solicitud, que corresponde a la -  
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de  
Noviembre de 1.966, bajo el número 597.935, se acoge a  
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
Propiedad Industrial.

#### N O T A

10 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 la conversión de un  
material de carga hidrocarbonado, del cual al menos 10,0%  
en volumen hierve por encima de aproximadamente 566°C, y  
que contiene al menos aproximadamente 1,0% en peso de azu-  
fre, en un producto del cual una porción sustancial hier-  
ve por debajo de aproximadamente 371°C, y que contiene -  
20 menos de 1,0% en peso de azufre, caracterizado por: a) se  
parar dicho material de carga en una primera zona de sepa-  
ración para proporcionar una fracción ligera que tiene un  
punto de ebullición de final de destilación dentro de un  
margen desde aproximadamente 343°C a aproximadamente 454°C,  
25 y una fracción pesada que tiene un punto de ebullición -  
inicial por encima de aproximadamente 343°C, b) mezclar -



dicha fracción pesada con hidrógeno, y calentar la mezcla resultante hasta una temperatura por encima de aproximadamente 371°C; c) poner en contacto la mezcla calentada resultante con un cuerpo compuesto catalítico en una primera zona de conversión mantenida a una presión mayor de 68 atmósferas manométricas; (d) separar el fluido saliente resultante de la zona de conversión en una segunda zona de separación que está sustancialmente a la misma presión que la de dicha primera zona de conversión, y a una temperatura por encima de aproximadamente 371°C, para proporcionar una primera corriente de vapor y una primera corriente de líquido; (e) separar adicionalmente al menos una porción de dicha primera corriente líquida, en una tercera zona de separación a una presión dentro del margen desde aproximadamente una presión inferior a la atmosférica y aproximadamente 6,8 atmósferas manométricas, y a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente 288°C y aproximadamente 482°C, para proporcionar una fracción de residuo y una segunda corriente de vapor; (f) combinar dicha segunda corriente de vapor, dicha primera corriente de vapor, y dicha fracción ligera; y poner en contacto la mezcla resultante con un cuerpo compuesto catalítico en una segunda zona de conversión bajo condiciones seleccionadas para convertir los compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos, y (g) separar el fluido saliente de la segunda zona de conversión, en una cuarta zona de separación que está a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente 15,6°C y aproximadamente 54°C, para proporcionar una tercera corriente de vapor rica en hi-



drógeno, y un producto hidrocarbonado normalmente líquido.

5 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque la tercera corriente de vapor rica en hidrógeno es reciclada o recirculada y combinada con la fracción pesada.

10 3.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque una porción de la primera corriente líquida es reciclada o recirculada y combinada con la fracción pesada.

15 4.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque la segunda zona de separación es mantenida a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente 371°C a - aproximadamente 399°C.

20 5.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque la primera zona de conversión es mantenida a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente 371°C hasta aproximadamente 482°C, y a una presión dentro de un margen desde aproximadamente 68 a aproximadamente 204 atmósferas manométricas.

25 6.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque la segunda zona de conversión es mantenida a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente 260°C a - aproximadamente 538°C, y a una presión dentro de un margen desde aproximadamente 34 a aproximadamente 204 atmósferas manométricas.

30 7.- El procedimiento de una cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque una porción de la primera corriente líquida es reciclada o recirculada y combinada con el material de carga.

5 8.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque el cuerpo compuesto catalítico dispuesto dentro de la primera y la segunda zonas de conversión, comprende al menos un componente metálico seleccionado de los grupos - VI-B y VIII de la Tabla Periódica, compuesto o mezclado  
10 con un soporte de óxido inorgánico seleccionado de sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro y mezclas de los mismos.

15 9.- El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado además porque el cuerpo compuesto catalítico dispuesto dentro de la primera zona de conversión - comprende un componente metálico seleccionado de molibdeno, wolframio y cromo en una cantidad de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20,0% en peso, y un componente metálico seleccionado de hierro, cobalto y níquel en una  
20 cantidad de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0% en peso, compuesto sobre un soporte de óxido inorgánico que contiene desde aproximadamente 12,0 a aproximadamente 37,0% en peso de sílice, y desde aproximadamente 63,0 a aproximadamente 88,0% en peso de alúmina.

25 10.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque el cuerpo compuesto catalítico dispuesto dentro de la segunda zona de conversión comprende un componente metálico -  
30 seleccionado del grupo VI-B de la Tabla Periódica en una cantidad entre aproximadamente 6,0 y 45,0% en peso, y un



5

componente metálico seleccionado de los metales del grupo del hierro en una cantidad desde aproximadamente 1,0 a aproximadamente 6,0% en peso, compuesto con un soporte de óxido inorgánico que contiene desde aproximadamente 12,0 hasta aproximadamente 37,0% en peso de sílice y desde aproximadamente 63,0 a aproximadamente 88,0% en peso de alúmina.

10

11.- Un procedimiento para la conversión de un material de carga hidrocarbonado.

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

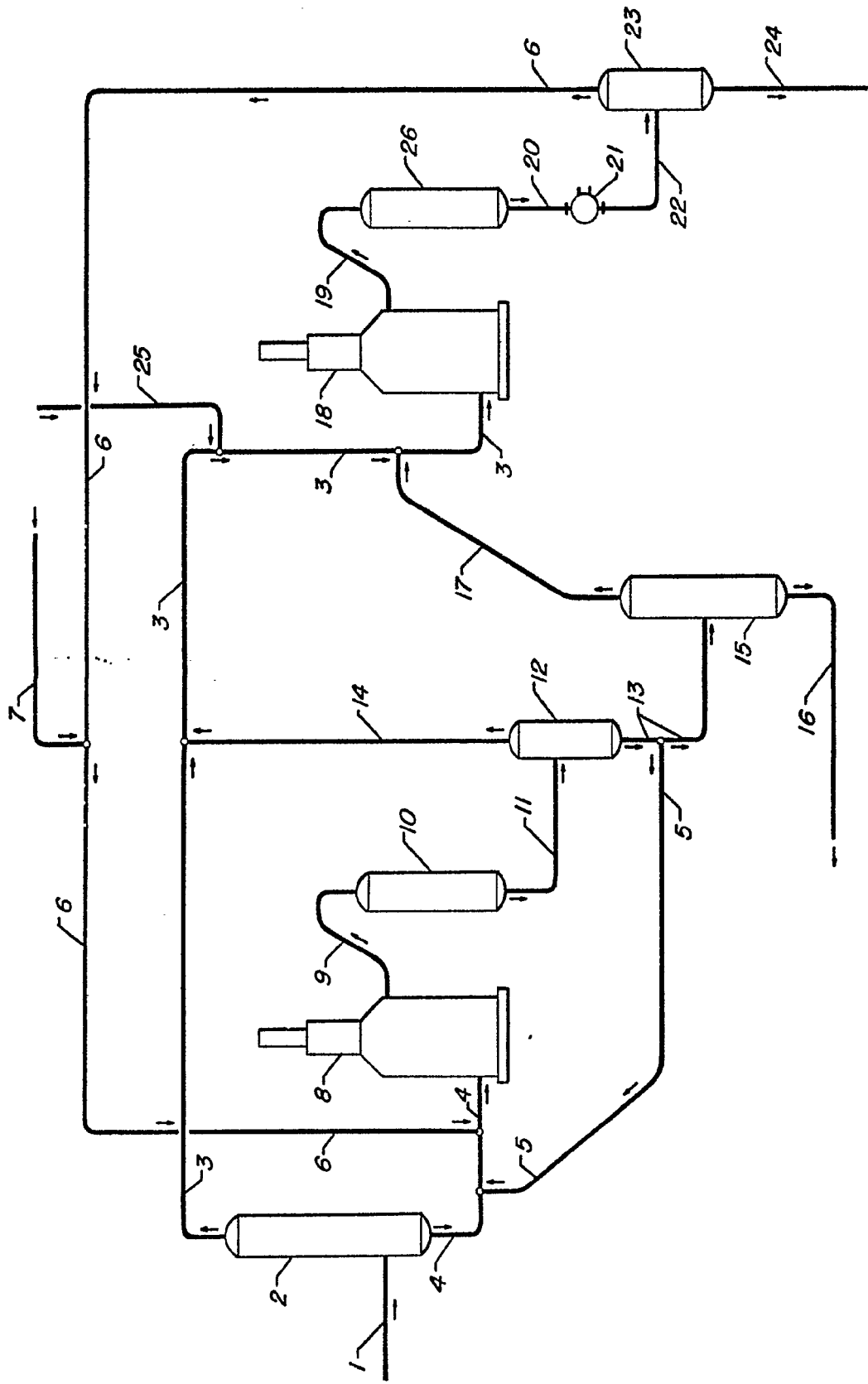
15

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

Madrid, 6 FEB 1968

P. A.

Alberto de Elizalde  
*[Handwritten Signature]*



*Handwritten signature or initials in the top right corner.*

