

349311

P.- 37.305

Case 1194

Memoria descriptiva



1 MAR 1968

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: "UNA MEJORA INTRODUCIDA EN UN PROCEDIMIENTO DE ZONAS
DE REACCION MULTIPLES PARA CONVERTIR CATALITICAMENTE
UN MATERIAL HIDROCARBONADO" (Clase Internacional
C10g)

27.2.68.

- 1 -



El presente invento se refiere a una mejora en un procedimiento de zonas de reacción múltiples para convertir catalíticamente hidrocarburos que hierven a temperaturas superiores a la gama de ebullición de las gasolinas, y contaminados por grandes cantidades de compuestos nitrogenados, en elevados rendimientos de productos hidrocarbonados de p. de eb. inferior, incluyendo fracciones hidrocarbonadas que hierven dentro de la gama de ebullición normal de las gasolinas.

El hidrocrqueo, conocido también comúnmente como "hidrogenación destructiva" puede designarse como craqueo en condiciones de hidrogenación tales que los productos de punto de ebullición inferior de las reacciones de craqueo estén sustancialmente más saturados que si no estuviera presente hidrógeno o material que ceda hidrógeno. Los procedimientos de hidrocrqueo se emplean más comúnmente para la conversión de carbones, alquitranes y diversos aceites residuales pesados con el fin de producir rendimientos sustanciales de productos saturados de p. de eb. inferior. Virtualmente en todos los procesos de hidrocrqueo, ya sean térmicos o catalíticos, es deseable un craqueo controlado o selectivo desde el punto de vista de la producción de un rendimiento aumentado de producto líquido que tenga características físicas y/o químicas mejoradas y ventajosas, y para asegurar una acción catalítica eficaz durante un período de tiempo prolongado. El hidrocrqueo controlado y selectivo es de particular importancia cuando se tratan mezclas hidrocarbonadas que hierven a temperaturas superiores a la gama de ebullición de un destilado medio, es decir, hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos



así como varias fracciones hidrocarbonadas y destilados, que tienen un p. de eb. inicial de desde aproximadamente 288°C a aproximadamente 371°C y un p. de eb. final o superior que puede ser tan alto como 538°C ó más. El hidro-
5 craqueo selectivo de tales fracciones hidrocarbonadas da como resultado mayores rendimientos de hidrocarburos que hierven dentro y por debajo de la gama de ebullición de un destilado medio; es decir, hidrocarburos y fracciones de hidrocarburos que tienen un p. de eb. inicial de desde
10 aproximadamente 177°C a aproximadamente 232°C y un p. de eb. final de desde aproximadamente 288°C a aproximadamente 371°C. Además, el hidrocrqueo selectivo de tales fracciones de hidrocarburos más pesados da como resultado un rendimiento aumentado sustancialmente de hidrocarburos de
15 las gamas de ebullición de las gasolinas; es decir, los hidrocarburos y fracciones hidrocarbonadas normalmente líquidos que tienen un p. de eb. final de desde aproximadamente 177°C a aproximadamente 232°C. Los procedimientos de hidrocrqueo económicamente satisfactorios deben ser se-
20 lectivos a fin de evitar la descomposición de hidrocarburos normalmente líquidos sustancial o completamente a hidrocarburos normalmente gaseosos.

Las investigaciones en el procedimiento de hidrocrqueo de hidrocarburos más pesados han indicado que la presencia de compuestos nitrogenados dentro del material de
25 alimentación para el hidrocrqueo, tal como ocurre en la naturaleza compuestos nitrogenados orgánicos (ejemplos de los cuales incluyen los pirroles, aminas, indoles y otras clasificaciones de compuestos nitrogenados orgánicos) da
30 como resultado la desactivación relativamente rápida de los



componentes metálicos catalíticamente activos, que sirven como agente de hidrogenación y/o de hidrocrqueo así como el material portador sólido que actúa como el componente ácido de hidrocrqueo de muchos catalizadores de hidrocrqueo. Tal desactivación parece resultar de la reacción de los compuestos nitrogenados con los diversos componentes catalíticos. La amplitud de tal desactivación aumenta según continúa el procedimiento y según continúa el material de alimentación nitrogenado contaminando el catalizador por contacto con él. Se cree que la causa predominante de la desactivación catalítica es la formación de un complejo nitrogenado con los componentes metálicos catalíticamente activos, por la cual, las superficies y centros activos del catalizador que normalmente estarían disponibles para el material de carga hidrocarbonado, son en efecto inactivados con respecto a él.

A fin de efectuar un procedimiento de hidrocrqueo aceptable económicamente factible, cuando se tratan materiales de alimentación nitrogenados, la técnica anterior ha propuesto varios sistemas de reacción de etapas múltiples. En estos procedimientos, el material de carga es tratado en general inicialmente en una zona de reacción de hidrorrefinación en condiciones de trabajo que dan como resultado la eliminación destructiva de los compuestos nitrogenados y otras influencias contaminantes, incluyendo compuestos sulfurados, en hidrocarburos, amoníaco y sulfuro de hidrógeno, así como la saturación de hidrocarburos mono- y di-olefínicos. La parte de fase líquida del producto efluente es sometida luego usualmente a hidrocrqueo catalítico en una o más zonas de reacción subsiguientes



con el fin de convertir los hidrocarburos sustancialmente
libres de nitrógeno en productos hidrocarbonados de p. de
eb. inferior. El objeto principal del presente invento es
proporcionar una mejora en tal procedimiento de zonas de
5 reacción múltiples para la conversión catalítica de mate-
rial hidrocarbonado, que contiene compuestos nitrogenados,
en productos hidrocarbonados de p. de eb. inferior. La me-
jora reside en el carácter químico de los preparados cata-
líticos que pueden utilizarse en la zona de reacción de
10 hidrorrefinación. El presente invento proporciona un pro-
cedimiento que da rendimientos sustancialmente mayores de
hidrocarburos que hierven dentro de las gamas de ebulli-
ción de las gasolinas y de un destilado medio, sin la sa-
turación inherente usual de compuestos aromáticos y sin el
15 craqueo incontrolado de hidrocarburos de bajo peso molecu-
lar. Un objeto afín es crear un procedimiento que puede
funcionar económicamente durante un período de tiempo pro-
longado como resultado de la mayor eficacia que nace del
uso de los preparados catalíticos mejorados.

20 En consecuencia, el presente invento proporciona una
mejora en un procedimiento de zonas de reacción múltiples
para convertir catalíticamente material hidrocarbonado que
contiene compuestos nitrogenados en productos hidrocarbura-
dos de p. de eb. inferior, en el cual dicho material hidro-
25 carbonado es hecho reaccionar con hidrógeno en una primera
zona de reacción que contiene un preparado catalítico hi-
drorrefinante, y al menos una parte del efluente de la pri-
mera zona de reacción es hecha reaccionar todavía con hi-
drógeno en condiciones de craqueo y en contacto con un ca-
30 talizador de hidrocraqueo sensible al nitrógeno, en una



zona de reacción subsiguiente, caracterizándose dicha mejora porque la reacción en dicha primera zona de reacción se lleva a cabo en contacto con un preparado catalítico que comprende un componente metálico catalíticamente activo y un material portador de óxido inorgánico refractario que consiste esencialmente en sílice y alúmina y que contiene de desde aproximadamente 60,0% a aproximadamente 78,0% en peso de alúmina.

De acuerdo con características preferidas del procedimiento del presente invento, el efluente de la primera zona de reacción es tratado para eliminar amoníaco y para separar al menos una primera fracción hidrocarbonada que tiene un p. de eb. final de menos de aproximadamente 232°C y una parte del resto de dicho efluente de la primera zona de reacción es sometida a reacción en la zona de reacción subsiguiente. La reacción en la primera zona de reacción se efectúa preferiblemente en contacto con un preparado catalítico de desde aproximadamente 4,0% a aproximadamente 45,0% en peso de molibdeno, desde aproximadamente 1,0%, a aproximadamente 6,0% en peso de níquel y un material portador que contiene sílice y desde aproximadamente 60,0% a aproximadamente 78,0% en peso de alúmina, y la reacción ulterior en la zona de reacción subsiguiente se efectúa preferiblemente en presencia de un preparado catalítico de desde 0,1% a aproximadamente 2,0% en peso de paladio y un material portador que contiene sílice y desde aproximadamente 12,0% a aproximadamente 30,0% en peso de alúmina.

Se observará que la mejora en los procedimientos de hidrocrqueo de múltiples etapas, según es abarcada por el



presente invento, se dirige principalmente hacia la composición del preparado catalítico dispuesto dentro de la zona de reacción de hidrorrefinación. El término "componente metálico" o "componente metálico catalíticamente activo" se usa para incluir aquellos componentes del preparado catalítico que se emplean por su actividad de hidrocraqueo, su actividad de hidrogenación o por su propensión a efectuar la eliminación destructiva de compuestos nitrogenados y/o compuestos sulfurados. Estos componentes metálicos catalíticamente activos están elegidos de entre los metales y compuestos de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Los componentes metálicos se distinguen de los componentes que se emplean como soporte, o material portador, y que se denominan generalmente "óxidos inorgánicos refractarios". El componente metálico del catalizador del presente invento comprenderá preferiblemente mezclas de dos o más de los metales y compuestos de los metales de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica, es decir, cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio. Las mezclas preferidas incluyen níquel-molibdeno, níquel-cromo, molibdeno-platino, cobalto-níquel-molibdeno, molibdeno-paladio, cromo-platino, cromo-paladio y molibdeno-níquel-paladio. Sin embargo, como la mejora del presente invento es aplicable a procedimientos de hidrocraqueo de zonas de reacción múltiples, en cada una de cuyas zonas de reacción, el preparado catalítico está destinado a servir una función diferente, cada zona de reacción contendrá un preparado catalítico que es diferente, en la mayoría de las aplicaciones del presente inven-



to, del catalizador empleado en otras zonas de reacción.

Estos preparados catalíticos diferentes se describirán en lo que sigue con referencia a la zona de reacción particular en la cual se emplean y con relación a la función particular que deben cumplir. Hasta ahora, cualesquiera que fueren los componentes metálicos catalíticamente activos particulares empleados, o el estado en el cual existen en el preparado, se combinaban generalmente con un material portador sólido adecuado. Los materiales portadores conocidos incluían por ejemplo, silicatos de aluminio, varias arcillas que contienen alúmina, arenas, tierras y similares de origen natural, así como óxidos inorgánicos refractarios preparados sintéticamente que incluyen los de circonio, magnesio, torio, boro, silicio, aluminio, titanio, estroncio y hafnio.

La posibilidad de aplicación de la mejora abarcada por el presente invento, a un procedimiento de hidrocraqueo de múltiples etapas puede ser ilustrada suponiendo un procedimiento en el cual hay dos zonas de reacción siendo el objeto producir una cantidad máxima de hidrocarburos de la gama de ebullición de las gasolinas a partir de un material de carga muy contaminado que tiene un p. de eb. inicial de aproximadamente 343°C y un p. de eb. final de aproximadamente 510°C. Con tal material de carga, la primera zona de reacción se emplea con el propósito principal de efectuar la eliminación virtualmente completa de los compuestos nitrogenados, convirtiéndolos en amoníaco y en hidrocarburos normalmente líquidos, mientras se convierten simultáneamente compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos líquidos. Hablando en términos genera-



les, el procedimiento general es potenciado en virtud del hecho de que también tiene lugar alguna hidrogenación e hidrocraqueo de los componentes de p. de eb. más elevado. Después de la eliminación del amoníaco, el sulfuro de hidrógeno, el exceso de hidrógeno y cantidades menores de hidrocarburos, parafínicos ligeros que incluyen metano, etano y propano, el efluente normalmente líquido procedente de esta primera zona de reacción es sometido generalmente a separación para eliminar una fracción de gasolina de p. de eb. inferior que contiene hidrocarburos que hierven por debajo de una temperatura de aproximadamente 218°C a aproximadamente 232°C. El resto de la parte normalmente líquida del efluente de la primera zona de reacción es hecho pasar luego a una segunda zona de reacción, cuyo propósito principal es efectuar un elevado grado de conversión en productos de p. de eb. inferior. Hasta ahora se creía, y la técnica anterior así lo indica, que la tendencia de un preparado catalítico dado a la eliminación destructiva de compuestos nitrogenados, era generalmente una función directa de la cantidad de alúmina utilizada en el material portador. Es decir, a medida que aumentaba el porcentaje de alúmina, se experimentaba un aumento en la eliminación de compuestos nitrogenados (o inversamente una disminución en la cantidad de nitrógeno residual que queda en el producto normalmente líquido).

Por el contrario, se ha encontrado ahora que el grado de eliminación de nitrógeno efectuado en la primera zona de reacción no es simplemente cuestión de aumentar la cantidad de alúmina o disminuir la sílice en el preparado catalítico en ella dispuesto. En cambio hay una gama críti-



ca de concentración de alúmina para el catalizador dispuesto en la zona de reacción de hidrorrefinación. Aunque los procedimientos de etapas múltiples de esta naturaleza abundan en la técnica anterior, no ha habido enseñanzas del hecho de que el preparado catalítico debe prepararse usando un material portador que tenga una concentración de alúmina en una gama restringida particular. Los procedimientos conocidos daban importancia al uso de portadores de catalizadores en la parte de hidrorrefinación, o desnitrogenación, de los procedimientos que o no eran muy ácidos conteniendo mucha menos sílice, o eran enteramente de alúmina, en contraste con el presente invento, en el cual el catalizador de hidrorrefinación contiene una cantidad significativamente mayor de sílice. Es a este tipo de procedimiento de la técnica anterior al cual el presente invento aporta una mayor mejora.

Este carácter crítico de la concentración de la alúmina en el material portador empleado en la preparación de los distintos preparados catalíticos se ilustra en el dibujo anejo, con relación al catalizador usado para efectuar la eliminación de nitrógeno, así como otras reacciones de hidrorrefinación. Los datos utilizados al realizar el dibujo se obtuvieron de acuerdo con el ejemplo específico que luego damos. Brevemente, sin embargo, con referencia al dibujo, los puntos de referencia 1, 2, 3, 4, 5, 6 a través de los cuales está dibujada la curva 7, se obtuvieron tratando un gas-oil pesado de vacío que contenía un total de nitrógeno en una cantidad de 1193 ppm, en condiciones operativas constantes, variando solamente la composición del material portador empleado al hacer los



preparados catalíticos. En el dibujo, la abscisa X = peso % de alúmina en un portador alúmina-sílice; la ordenada Y = contenido de nitrógeno en el efluente líquido, en partes por millón. Como se indica, el material portador era en todos los casos un preparado de alúmina y sílice y cada material portador después de la formación del mismo, fué impregnado con 1,2 grs de níquel y 10,0 grs de molibdeno por 100 cc del material portador respectivo. La línea de trazos "A" que indica una concentración de nitrógeno residual de 10,0 ppm corta a la línea 7 en los puntos 8 y 9. Una concentración de nitrógeno residual de 10,0 ppm es considerada como el máximo que puede tolerarse generalmente en una fracción hidrocarbonada de destilado, destinada para su uso como el material de carga en una zona de reacción de hidrocrqueo. Así, esta cantidad es un criterio probable a usar para la evaluación. Las intersecciones 8 y 9 representan materiales portadores de alúmina-sílice que contienen aproximadamente 60,0% y aproximadamente 78,0% en peso de alúmina respectivamente. El carácter crítico relacionado con esta gama de concentración de alúmina es determinado fácilmente por el carácter de la curva, porque una concentración de alúmina menor de aproximadamente 60,0% ó mayor de aproximadamente 78,0% produce un preparado catalítico que da como resultado un producto que contiene más de 10,0 ppm de nitrógeno residual, y que no es, por tanto, muy adecuado para tratamiento subsiguiente en la zona de reacción de hidrocrqueo.

El carácter de la curva del dibujo no es usual y es totalmente inesperado en vista de las enseñanzas de la técnica anterior. Se muestra así claramente que el grado



de eliminación de nitrógeno no es simplemente una cuestión del ajuste casual de la composición del material portador, si no se alcanzan beneficios inesperados como resultado de utilizar una gama de alúmina restringida, particular en los preparados catalíticos de hidrorrefinación.

Aunque los preparados catalíticos mejorados descritos en lo que antecede son adecuados para un uso ventajoso en cualquier procedimiento de zonas de reacción múltiples para hidrorrefinar e hidrocraquear material hidrocarbonado contaminado con nitrógeno, se prefieren particularmente ciertos componentes metálicos catalíticamente activos y ciertas técnicas de tratamiento. Así, la mezcla hidrocarbonada contaminada recibe inicialmente la adición de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 178 a aproximadamente 1424 litros normales por litro de carga hidrocarbonada líquida, siendo la mezcla llevada a una temperatura de operación deseada dentro de la gama de aproximadamente 260°C a aproximadamente 538°C, antes de entrar en contacto con el preparado catalítico dispuesto dentro de la zona de reacción de hidrorrefinación. Las reacciones de hidrorrefinación se efectúan bajo una presión impuesta de desde aproximadamente 6,8 a aproximadamente 204 atmósferas manométricas, tomando contacto el material de carga hidrocarbonado con el preparado catalítico a una velocidad espacial horaria de líquido (definida como volúmenes de carga líquida por hora, por volumen del catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción), en la gama de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10,0. Además de la limpieza eficaz del material de carga hidrocarbonado, tiene lugar un grado significativo de conversión de hidrocarburos



por lo que los hidrocarburos de peso molecular más elevado que hierven a una temperatura de desde aproximadamente 371°C a aproximadamente 538°C, y que incluyen los compuestos nitrogenados de p. de eb. superior, son convertidos, por reacciones de craqueo muy selectivas en hidrocarburos que hierven por debajo de aproximadamente 371°C, desde los que el nitrógeno es eliminado con más facilidad. Las reacciones de conversión son tales que se producen muy pocos, si se producen algunos, hidrocarburos parafínicos ligeros de cadena recta.

El catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción de hidrorrefinación sirve una función doble: (1) el catalizador no es sensible a la presencia de cantidades sustanciales de compuestos nitrogenados y sulfurados, mientras que al mismo tiempo es capaz de efectuar la eliminación destructiva de los mismos; (2) como se expuso anteriormente, el catalizador efectúa la conversión de al menos una parte de los hidrocarburos que hierven a una temperatura superior a aproximadamente 371°C. Un catalizador que comprende cantidades comparativamente grandes de molibdeno, calculado en forma elemental preparado con el material portador de sílice y desde aproximadamente 60,0% a aproximadamente 78,0% en peso de alúmina es muy eficaz para llevar a cabo la operación deseada. Un preparado catalítico particularmente preferido para su utilización en esta zona de reacción comprende desde aproximadamente 4,0% a aproximadamente 45,0% en peso de molibdeno. Además, cantidades menores de níquel, es decir, desde aproximadamente 0,2% a aproximadamente 10,0% en peso, o cantidades similares de cobalto y/o hierro pueden emplearse en combinación con las canti-

1 MAR



dades relativamente grandes de molibdeno. El preparado, para su uso en esta zona, puede ser fabricado de cualquier forma adecuada. Un método particularmente ventajoso utiliza una técnica impregnante después de que el material portador ha sido preparado y formado al tamaño y/o la forma deseados.

El amoníaco gaseoso y el sulfuro de hidrógeno resultantes de la eliminación destructiva de compuestos nitrogenados y sulfurados, y los hidrocarburos parafínicos ligeros, son eliminados del efluente total de la zona de reacción de hidrorrefinación de cualquier forma adecuada. Por ejemplo, el efluente puede ser mezclado con agua y sometido después a separación, de modo que el amoníaco es absorbido en la fase acuosa. Introduciendo el efluente en una cámara de evaporación súbita a baja temperatura, pueden eliminarse el sulfuro de hidrógeno y los hidrocarburos parafínicos ligeros como vapor, mientras que los hidrocarburos normalmente líquidos son hechos pasar a una columna de fraccionamiento con el fin de eliminar los hidrocarburos que hierven dentro de la gama de ebullición de las gasolinas.

La parte restante del efluente libre de nitrógeno procedente de la zona de reacción de hidrorrefinación, que comprende los hidrocarburos que hierven por encima de una temperatura de desde aproximadamente 218°C a aproximadamente 232°C, se combina con hidrógeno en una cantidad de desde aproximadamente 178 a aproximadamente 1069 litros normales por litro de hidrocarburos líquidos, llevándose la mezcla a una temperatura dentro de la gama de aproximadamente 260°C a aproximadamente 510°C. Debido a las características del material de carga para las zonas de reacción de hidro-



craqueo, las condiciones de operación en las mismas pueden ser relativamente suaves. Por tanto, la temperatura de trabajo a la cual es mantenido el catalizador dentro de las zonas de reacción de hidrocrqueo subsiguientes puede ser al menos aproximadamente 28°C menor que la temperatura empleada en la zona de reacción de hidrorrefinación. La zona de reacción es mantenida bajo una presión impuesta dentro de la gama de aproximadamente 6,8 a aproximadamente 204 atmósferas manométricas, y el gasto de carga hidrocarbonada estará dentro de la gama de desde aproximadamente 1,0 a aproximadamente 15,0 de velocidad espacial horaria de líquido. Los preparados catalíticos que comprenden al menos un componente metálico elegido de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica y un compuesto de sílice y desde aproximadamente 12,0% a aproximadamente 30,0% en peso de alúmina, constituyen catalizadores de hidrocrqueo preferidos para usar en la conversión del material de carga libre de nitrógeno en productos hidrocarbonados de p. de eb. inferior. La cantidad total de componentes metálicos catalíticamente activos está dentro de la gama de desde 0,1% a aproximadamente 20,0% en peso del catalizador total. El metal del Grupo VI-B, tal como cromo, molibdeno o tungsteno, está usualmente presente dentro de la gama de desde aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10,0% en peso del catalizador. Los metales del Grupo VIII, que pueden ser divididos en dos subgrupos, están presentes en una cantidad de desde 0,1% a aproximadamente 10,0% en peso del catalizador total. Cuando se emplea un metal del subgrupo del hierro tal como hierro, cobalto o níquel, está presente en una cantidad de desde aproximada-



mente 0,2% a aproximadamente 10,0% en peso, mientras que si se emplea un metal noble tal como platino, paladio, iridio o similar, está presente en una cantidad dentro de la gama de desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% en peso del catalizador total. Catalizadores adecuados para su uso en la zona de reacción de hidrocraqueo, incluyen pero no se limitan a los siguientes: 6,0% en peso de níquel y 0,2% en peso de molibdeno; 6,0% en peso de níquel; 0,4% en peso de paladio; 6,0% en peso de níquel y 0,2% en peso de paladio; 6,0% en peso de níquel y 0,2% en peso de platino.

El efluente total de la zona de reacción de hidrocraqueo es hecho pasar a través de una zona de separación adecuada de alta presión y baja temperatura desde la cual una corriente gaseosa rica en hidrógeno es retirada y reciclada para suministrar al menos una parte del hidrógeno que se está añadiendo al material de carga hidrocarbonado líquido. Los hidrocarburos normalmente líquidos que contienen algunos hidrocarburos parafínicos ligeros y butanos, son combinados preferiblemente con hidrocarburos normalmente líquidos que resultan de los medios separadores empleados con respecto a la zona de reacción de hidrorrefinación, para eliminar de ella los hidrocarburos que hierven dentro de la gama de ebullición de las gasolinas. Se entiende que el amplio alcance del presente invento no ha de limitarse a un componente o componentes metálicos catalíticamente activos, particulares, con respecto al catalizador dispuesto en las diversas zonas de reacción. Similarmente, no se intenta que la mejora abarcada por el presente invento se limite a un tipo de flujo y/o a un grupo de condiciones ope-



rativas particulares dentro de cualquiera de las zonas de reacción. El procedimiento que utiliza el preparado catalítico mejorado del presente invento, puede realizarse de cualquier forma adecuada y puede ser una operación de tipo discontinuo o continuo. Cuando se utiliza una operación de tipo continuo, que es la forma particularmente preferida de realizar el presente invento, el catalizador puede ser depositado como lecho fijo en la zona de reacción, cargándose continuamente los hidrocarburos y el hidrógeno a ella y pasando en flujo ascendente o descendente a través del lecho de catalizador.

Como se ha indicado antes, el procedimiento del presente invento se refiere particularmente al tratamiento de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que hierven por encima de la gama de ebullición de las gasolinas. Sin embargo, se aplica más ventajosamente a materiales de alimentación derivados del petróleo, particularmente los materiales comúnmente considerados como más pesados que las fracciones de un destilado medio. Tales materiales incluyen fracciones de gas-oils, gas-oils pesados de vacío, aceites lubricantes y materiales de aceite transparentes, así como las colas de p. de eb. elevado separadas en las diversas operaciones de craqueo catalítico. Por tanto, aunque el material de carga para el presente procedimiento puede tener un p. de eb. inicial superior a aproximadamente 343°C y un p. de eb. final de aproximadamente 538°C ó mayor, el procedimiento no es afectado adversamente por un material de carga que tenga un p. de eb. inicial tan bajo como aproximadamente 204°C a aproximadamente 232°C.

El ejemplo siguiente se da para ilustrar más el proce-

dimiento del presente invento y para indicar los beneficios a conseguir por su utilización. Se entiende que el ejemplo se da con el sólo propósito de ilustrar los medios por los que se obtuvo la curva 7 del dibujo anejo.



5

EJEMPLO I

El material de carga hidrocarbonado utilizado en el procedimiento de prueba para evaluar preparados catalíticos de hidrorrefinación es un gas-oil pesado de vacío que tiene una densidad (15,6°C) de 0,9221, un p. de eb. inicial de 257°C, un p. de destilación volumétrico al 50% de 407°C, y un p. de eb. final superior a aproximadamente 482°C. El gas-oil está contaminado por la presencia de nitrógeno total en una cantidad de 1143 ppm y contiene 2,28% en peso de azufre calculado en forma elemental. Se emplean porciones de catalizador en una cantidad de 100 cc en una zona de reacción hecha de acero inoxidable y son mantenidas bajo una presión impuesta de 102 atmósferas manométricas. El catalizador se mantiene a una temperatura de 399°C y al material de carga se le añade hidrógeno en una cantidad de 133,6 litros normales por litro, siendo la velocidad espacial horaria de líquido 1,25. Después de la eliminación de sulfuro de hidrógeno y amoníaco, además de cualesquiera hidrocarburos parafínicos ligeros, el efluente líquido es sometido a fraccionamiento para determinar la cantidad de hidrocarburos de la gama de ebullición de las gasolinas producidos, (considerando solamente los que hierven a temperaturas inferiores a 204°C) y es analizado también para concentración de nitrógeno residual.

30

Se prepararon seis mezclas separadas de hidrosol de



sílice-alúmina utilizando un vidrio soluble acidulado y un hidrosol de cloruro de aluminio que tiene una relación de aluminio a cloruro de 1,24. Las mezclas de hidrosol se llevaron a la forma de partículas de hidrogel esféricas.

5 Las partículas de hidrogel se secaron luego a una temperatura de aproximadamente 93°C y después se calcinaron a una temperatura de aproximadamente 593°C. Cada material portador fué impregnado subsiguientemente con 1,2 grs de níquel y 10,0 grs de molibdeno por cada 100 cc, se secó, se calcinó y se sometió al procedimiento de prueba de actividad
 10 descrito anteriormente. La siguiente Tabla I indica la designación del catalizador (haciendo referencia a los puntos de referencia del dibujo anejo), la cantidad de alúmina en el material portador, el nitrógeno residual en
 15 el efluente líquido y el porcentaje de conversión a hidrocarburos que hierven por debajo de una temperatura de 204°C.

TABLA I: Evaluación de la actividad de hidrorrefinación

20	Catalizador Nº.	1	2	3	4	5	6
	Alúmina en portador, % en peso:	25	40	50	63	75	88
	Nitrógeno residual, PPM	117	118	90	2,0	3,6	80
25	% inferior a 204°C.	13,4	16,2	12,1	18,2	19,2	13,7

A partir de los datos presentados en la Tabla I antes mencionada y con referencia al dibujo anejo, se verá que los 6 catalizadores, que tienen concentraciones de alúmina
 30 en el material portador que van desde 25,0% a 88,0% en peso



no dieron productos hidrocarbureados normalmente líquidos de concentración de nitrógeno residual constantemente de-
creciente. Esto resalta claramente comparando los resulta-
dos obtenidos por el uso de los catalizadores 3, 4, 5 y
5 6, que dieron como resultado un producto efluente que con-
tiene 90; 2,0; 3,6; y 80 ppm de nitrógeno respectivamente.
Estos datos se emplearon al preparar la curva 7 del dibu-
jo, cuya curva ilustra claramente el carácter crítico re-
lacionado con una concentración de alúmina dentro de la
10 gama de aproximadamente 60,0% a aproximadamente 78,0% en
peso, a fin de dar un producto efluente normalmente lí-
quido que contiene menos de aproximadamente 10,0 ppm de
nitrógeno residual. Otra ventaja totalmente inesperada
de utilizar un material portador que contiene alúmina en
15 la gama antes dicha, reside en la cantidad de hidrocraquec
efectuado aunque las condiciones de trabajo se escogen
principalmente para favorecer reacciones de hidrorrefina-
ción a fin de realizar la eliminación del nitrógeno. Se
observará que los catalizadores 4 y 5 que contienen alúmina
20 en una cantidad de 63,0% y 75,0% en peso, respectivamente,
exhibieron el mayor grado de hidrocraqueo para producir
hidrocarburos que hierven por debajo de 204°C. Las venta-
jas económicas adicionales dadas por este resultado parti-
cular serán reconocidas más fácilmente por los expertos
25 en la técnica de los procedimientos de refinación del pe-
tróleo, y particularmente los que suponen la descontamina-
ción de materiales de carga destinados a tratamiento sub-
siguiente.



EJEMPLO II

Este ejemplo se presenta con el propósito de ilustrar el carácter crítico relacionado con la concentración de alúmina en el catalizador empleado para realizar el hidro-
5 craqueo de materiales de carga hidrocarbonados de elevado p. de eb. que han sido sometidos previamente a reacciones de hidrorrefinación con el fin de eliminar varias influencias contaminantes que incluyen compuestos nitrogenados y sulfurados. El material de carga fué un gas-oil pesado
10 que tenía una densidad (15,6°C) de 0,8802, un p. de eb. inicial de 366°C y un p. de eb. final de 469°C; el gas-oil contenía menos de 0,1 ppm de nitrógeno e indicó "nada" en el análisis para azufre.

Se prepararon 5 catalizadores a partir de materiales
15 portadores de diversas concentraciones de alúmina; aunque la relación de alúmina a sílice variaba, los materiales portadores se fabricaron en la misma forma. Un hidrogel alúmina-sílice se co-precipitó desde una mezcla de hidrosoles resultantes de la mezcla de sulfato de aluminio y vi-
20 drio soluble acidulado, efectuándose la co-precipitación por la utilización de hidróxido de amonio. Después de filtrado y lavado para liberarlo de diversas sales, el hidrogel se secó a una temperatura de aproximadamente 93°C, se le dió la forma de gránulos cilíndricos de 3,2 mm por
25 3,2 mm, calcinándose estos últimos a una temperatura de aproximadamente 593°C. Cada uno de los 5 materiales portadores se impregnó con suficiente ácido cloropaládico para depositar 0,4% en peso de paladio. Estos catalizadores se
formaron a partir de materiales portadores que contenían
30 12,0%; 25,0%; 37,0%; 46,0% y 63,0% en peso de alúmina res-



pectivamente, siendo el resto en todos los casos sílice.
Los catalizadores se sometieron a un procedimiento de
prueba de actividad relativa de hidrocraqueo utilizando la
mezcla hidrocarbonada libre de contaminantes antes descri-
5 ta.

El procedimiento de prueba de actividad se realiza
tratando la fracción hidrocarbonada a 102 atmósferas de
presión manométrica y una temperatura de catalizador de
316°C en presencia de 534 litros normales de hidrógeno por
10 litro de hidrocarburo. Para cada catalizador se llevan a
cabo tres períodos de prueba a velocidades espaciales ho-
rarias de líquido que varían desde 1,0 a 4,0. El efluente
normalmente líquido de cada uno de los tres períodos de
ensayo se somete a destilación para determinar la cantidad
15 de hidrocarburos que hierven por debajo de una temperatura
de 343°C y estos tres porcentajes se trazan en función de
las velocidades espaciales empleadas para obtenerlos. La
actividad relativa se determina por la relación de la velo-
20 cidad espacial horaria de líquido requerido para dar un
producto efluente del cual se destila el 60% en volumen a
una temperatura de 343°C y comparando esta velocidad espa-
cial horaria de líquido con la de un catalizador normal.
Con respecto a un catalizador de prueba dado un coeficiente
de actividad relativa mayor de 100 indica un catalizador
25 que tiene un mayor grado de actividad de hidrocraqueo que
el catalizador de referencia normal. En esta forma pueden
compararse numerosos catalizadores de prueba entre sí. La
siguiente Tabla II muestra la evaluación de actividades
de hidrocraqueo con respecto a los cinco catalizadores que
30 se consideran.



TABLA II: Evaluación de la actividad de hidrocradneo

Catalizador Nº	101	102	103	104	105
Alúmina en portador, % en peso	12	25	37	46	63
5 Actividad relativa	108	147	53	31	21
% inferior a 343°C	63	74	40	33	30

De los datos anteriores se determina fácilmente el carácter crítico relacionado con la cantidad de alúmina en el material portador, es decir, desde aproximadamente 12,0% a aproximadamente 30,0%.

La especificación antes mencionada y los ejemplos, ilustran claramente la mejora abarcada por el presente invento y los beneficios que proporciona un procedimiento para la obtención de productos hidrocarbonados de p. de eb. inferior a partir de material de carga hidrocarbonado de elevado p. de eb. que contiene nitrógeno.

20

- N O T A -

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

1.- Una mejora introducida en un procedimiento de zonas de reacción múltiples para convertir catalíticamente un material hidrocarbonado que contiene compuestos nitrogenados en productos hidrocarbonados de punto de ebulli-

30



ción inferior, en el cual dicho material hidrocarbonado es hecho reaccionar con hidrógeno en una primera zona de reacción que contiene un compuesto catalítico hidrorrefinante, y al menos una parte normalmente líquida del efluente de la primera zona de reacción es hecha reaccionar todavía con hidrógeno en condiciones de craqueo y en contacto con un catalizador de hidrocraqueo sensible al nitrógeno en una zona de reacción subsiguiente, caracterizándose dicha mejora por llevar a cabo la reacción en dicha primera zona de reacción en contacto con un preparado catalítico que comprende un componente metálico catalíticamente activo y un material portador de óxido inorgánico, refractario, sintético consistente esencialmente en sílice y alúmina y que contiene desde aproximadamente 60,0% a aproximadamente 78,0% en peso de alúmina.

2.- La mejora según la reivindicación 1, caracterizada además porque el catalizador dispuesto en dicha primera zona de reacción comprende al menos aproximadamente 4,0% en peso de molibdeno mezclado con partículas esféricas del material portador.

3.- La mejora según la reivindicación 1 ó la 2, caracterizada además porque el catalizador dispuesto dentro de la primera zona de reacción comprende desde aproximadamente 4,0% a aproximadamente 45,0% en peso de molibdeno y desde aproximadamente 1,0% a aproximadamente 6,0% en peso de níquel mezclado con el material portador.

4.- La mejora según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada además porque el catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción subsiguiente comprende al menos un componente metálico elegido de los meta-



les de los Grupos VI-B y VIII de la Tabla Periódica y un material portador que contiene sílice y desde aproximadamente 12,0% a aproximadamente 30,0% en peso de alúmina.

5 5.- La mejora según la reivindicación 4, caracteriza además porque el catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción subsiguiente es un preparado de desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2,0% en peso de paladio y un material portador que contiene sílice y desde aproximadamente 12,0% a aproximadamente 30,0% en peso de alúmina.

10 6.- La mejora según la reivindicación 4, caracteriza además porque el catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción subsiguiente es un preparado de desde aproximadamente 0,2% a aproximadamente 10,0% en peso de níquel, desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 15 2,0% en peso de platino, y un material portador que contiene sílice y desde aproximadamente 12,0% a aproximadamente 30,0% en peso de alúmina.

20 7.- Una mejora introducida en un procedimiento de zonas de reacción múltiples para convertir catalíticamente un material hidrocarbonado.

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

25 Esta Memoria consta de veinte y seis hojas escritas

a máquina por una sola cara.

Madrid, E 1 MAR 1968



P.A.

Albino de Alabur
Sociedad

