



PATENTE DE INVENCION

U.S. Ser. 622.289.

**351438**

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la producción de un  
petróleo combustible pesado de bajo con-  
tenido en azufre"

==.==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* CHEVRON RESEARCH COMPANY, entidad norteamericana, resi-  
dente en 200 Bush Street, SAN FRANCISCO, California  
94120, EE.UU. de A.

==.==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a un procedimiento para  
la hidrodésulfuración catalítica de petróleos pesados pa  
ra producir petróleo combustible de bajo contenido de azu  
fre. La desulfurización del residuo completo de petróleo  
5. que hierve sobre 343<sup>o</sup>C. viene a ser muy costosa y difícil



- de realizar, particularmente donde los residuos contienen cantidades substanciales de compuestos metálicos con taminadores. Se ha propuesto separar el residuo en gasóleo no asfáltico tal como gasóleo al vacío o petróleo solvente desasfaltado, y un residuo pesado asfáltico que desulfuriza el gasóleo y mezcla el gasóleo desulfurizado de reciclaje con el residuo pesado asfáltico o una parte de éste. Obviamente, la mezcla de gasóleo desulfurado al vacío con el residuo asfáltico que contiene azufre tendrá un contenido intermedio de azufre determinado por las proporciones relativas usadas.
- 5.
- 10.

- Desgraciadamente, ciertas propiedades de una mezcla de petróleo combustible no son así pronosticables. El punto de congelación, en particular, no puede ser calculado en base a los puntos de congelación de los constituyentes a ser mezclados. Por ejemplo, es bien conocido que cuando el residuo atmosférico es destilado bajo vacío, el gasóleo al vacío y el residuo al vacío pueden tener ambos puntos de congelación superiores que el residuo atmosférico original. Si el gasóleo al vacío y el residuo al vacío son recombinados, se restablece el punto de congelación inferior original. Por otro lado, sin embargo, cuando se produce petróleo combustible pesado de bajo contenido de azufre de residuos atmosféricos de petróleo de alto contenido de azufre al separar el residuo de petróleo de alto contenido de azufre que hierve sobre  $343^{\circ}\text{C}$  hacia una fracción de residuo asfáltico al vacío y una fracción de gasóleo no asfáltico al vacío, sometiendo la fracción de gasóleo al vacío a un tratamiento de hidrodeshulfuración catalítica, y mezclando la frac
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- ción de gasóleo desulfurada que hierve sobre  $343^{\circ}\text{C}$ . con la fracción de residuo asfáltica para formar un petróleo combustible pesado de bajo contenido de azufre, el petróleo combustible resultante mezclado a menudo tiene un
5. punto de congelación superior al que tenía el residuo original de petróleo. Específicamente, en una operación reportada previamente, en donde el gasóleo al vacío del residuo atmosférico fué hidrodeshulfurado en un 90 por ciento, usando un catalizador cobalto-molibdato, se reportó como 20 por ciento la descomposición hidrotérmica
  10. por debajo de  $343^{\circ}\text{C}$ , y al remezclar el gasóleo desulfurado a  $343^{\circ}\text{C}$  con solamente 40 por ciento del residuo al vacío se reportó un punto de congelación de  $+ 23,9^{\circ}\text{C}$  en donde el residuo atmosférico original tenía un punto inferior de congelación de  $+ 18,3^{\circ}\text{C}$ . (Ver patente U.S. No. 3.155,607). En la mayoría de los casos, para obtener un punto de congelación aceptable en la mezcla, se deben mezclar también petróleos destilados ligeros de mayor valor en el petróleo combustible pesado de valor menor.
  20. A menudo esto da por resultado una gran disminución de la viscosidad del petróleo combustible. También, la producción de la fracción no asfáltica desulfurizada a  $343^{\circ}\text{C}$  es a veces reducida por la desulfuración hasta el extremo que no toda la fracción asfáltica puede ser mezclada
  25. con éste debido a incompatibilidad y/o a un contenido de azufre resultante muy alto. La fracción asfáltica en exceso tiene entonces que ser dispuesta de algún otro modo, el cual, en vista de las restricciones al quemar los materiales de alto contenido de azufre, llega a ser muy
  30. difícil.



- Se ha encontrado ahora que el petróleo combustible pesado de bajo contenido de azufre de punto de congelación aceptable y viscosidad aceptable pueden ser formado directamente al mezclar la fracción no asfáltica disulfurada con la fracción asfáltica, si la desulfuración de la fracción no asfáltica es realizada en mezcla con destilados ligeros que hierven por lo menos parcialmente en los límites de ebullición del que roseno, entre unos 149°C y 371°C, separando el destilado ligero que hierve a unos 371°C de la fracción no asfáltica desulfurada que hierve a unos 343°C en la mezcla desulfurada, y mezclando la fracción no asfáltica así desulfurada con la fracción asfáltica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El efecto perjudicial previamente anotado de desulfuración en el punto de congelación del petróleo combustible mezclado, se piensa que resulta de descomposición hidrotérmica, durante la desulfuración, de componentes en la fracción no asfáltica que eran reactivos que hacían descender el punto de congelación o se necesitaban para la compatibilidad de la mezcla con la fracción asfáltica. La presencia del destilado ligero en el presente invento para tener un efecto sinérgico para mejorar la desulfuración e impidiendo la descomposición hidrotérmica de la fracción no asfáltica más pesada. La compatibilidad de mezcla de la fracción no asfáltica con la fracción asfáltica se preserva con esto, la producción se mejora, y la mezcla de la fracción no asfáltica desulfurada con la fracción asfáltica tiene un punto de congelación mejorado y características mejoradas de viscosidad.



- Al mismo tiempo, el destilado ligero, si es portador de azufre, es también desulfurado prácticamente sin aumento en el costo del procedimiento. Convenientemente, el destilado ligero comprende hidrocarburos que hierven en los límites del queroseno y combustible ligero para Diesel. De este modo, se puede prescindir de las unidades hidrorefinantes separadas que pueden de otro modo tener que suministrarse para hidrogenar el queroseno y para hidroacabar el combustible Diesel. Como se indicó, el destilado está presente en una cantidad efectiva para evitar substancialmente la descomposición hidrotérmica de la fracción no asfáltica durante la hidrosulfuración, y parece que este efecto puede ser adquirido sobre una amplia clase de composiciones en donde el destilado puede comprender desde 10 a 90 volúmenes por ciento de la mezcla sometida a desulfuración.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se pueden adquirir resultados superiores al emplear en la hidrosulfuración como el agente catalítico efectivo, un portador compuesto por alumina-sílice, que tiene una proporción de peso de  $Al_2O_3/SiO_2$  de 3 a 5, estimulada con molibdeno y un metal del Grupo VIII, preferiblemente níquel, o sus óxidos o sulfuros. Cuando este tipo de catalizador se emplea en el proceso, se puede usar una presión parcial de hidrógeno relativamente baja en la hidrosulfuración, por debajo de unos  $105,5 \text{ Kg/cm}^2$  y frecuentemente por debajo de unos  $70,3 \text{ Kg/cm}^2$ , por un tiempo largo sin regeneración catalizadora. También, se pueden usar temperaturas sobre  $371^\circ \text{C}$  para conversión rápida de compuestos orgáni-
- 20.
- 25.
- 30.



1068

cos de azufre a  $H_2S$  sin descomposición hidrotérmica excesiva del petróleo pesado.

- No es esencial, ni conveniente, que la hidrosulfuración de la fracción no asfáltica reduce su punto de congelación en cualquier cantidad medible para adquirir los beneficios del presente invento. Las condiciones de tratamiento de hidrógeno que se necesitan para lograr una reducción substancial del punto de congelación de la fracción no asfáltica pesada son generalmente tan severas que resultan en una cantidad no deseable de que se presente descomposición hidrotérmica. También, cuando el punto de congelación de la fracción no asfáltica es reducido por tratamiento de hidrógeno riguroso ocasionando la descomposición hidrotérmica, el punto inferior de congelación no es, a menudo, reflejado en la mezcla de petróleo combustible con la fracción asfáltica. Como se señaló previamente el punto de congelación de una mezcla no es una propiedad que puede ser fácilmente pronosticable en base de las propiedades correspondientes de los constituyentes de la mezcla.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En el presente invento, la descomposición hidrotérmica está limitada de modo que deseablemente no más del 10 por ciento de la fracción no asfáltica pesada que hierve por encima de  $343^{\circ}C$  es convertida a destilados que hierven por debajo de  $343^{\circ}C$  en la hidrosulfuración en mezcla con una fracción ligera.
- 25.

- En el dibujo que se acompaña la Figura simple es un diagrama esquemático de flujos que muestra los recorridos del fluido y secuencias de tratamiento utilizables en una incorporación del invento en donde
- 30.



- un crudo de bajo contenido de azufre y un crudo de alto contenido de azufre son destilados separadamente, un gasóleo al vacío del crudo de alto contenido de azufre es desulfurado en mezcla con destilados que hierven en los límites del queroseno y diesel, los combustibles desulfurados de queroseno y diesel son separados de la mezcla desulfurada, y un petróleo combustible pesado de bajo contenido de azufre se forma combinando el gasóleo desulfurado al vacío con los residuos al vacío de alto contenido de azufre y con el residuo atmosférico de bajo contenido de azufre moderadamente del petróleo crudo de bajo contenido de azufre. Se hace referencia a los dibujos en forma más amplia en adelante.
- 5.
- 10.

15. El material de partida o material de alimentación tratado de acuerdo con el presente invento es un residuo de petróleo de alto contenido de azufre o material hidrocarbonado semejante, que hierve esencialmente completamente sobre unos 343<sup>o</sup>C.

20. En general, el residuo será a lo menos tan pesado como el material no destilado restante después de la destilación atmosférica del petróleo crudo, e incluirá los componentes asfálticos y cualquier contaminador metálico. La concentración de azufre en este residuo será sobre 2 por ciento de peso y generalmente a lo menos 3 por ciento de peso o mayor.
- 25.

30. El petróleo combustible pesado, a ser producido de este material de partida, contendrá una mayor parte de componentes que hierven en este límite de residuo, esto es, substancial completamen-



- te sobre unos  $343^{\circ}\text{C}$ . Los petróleos combustibles están clasificados bajo diversos grados, generalmente en términos de un límite de viscosidad especificada y punto máximo de congelación. Por ejemplo, los petróleos combustibles para buques pueden tener viscosidades en la cercanía de 260 centitokes a  $50^{\circ}\text{C}$  o el equivalente en grados Engler, segundos Redwood, etc., y se mantienen en condiciones calientes para mantener la fluidez. Grados más ligeros de petróleo combustible pueden tener viscosidades en los límites de 70 - 200 centistokes a  $50^{\circ}\text{C}$ , pero contendrán las partes que hierven a mayor temperatura procedentes del petróleo del cual fué producido. Para los grados más ligeros de petróleo combustible puede especificarse un punto superior de congelación de unos  $+10^{\circ}\text{C}$ , o un requerimiento de una fluidez a  $0^{\circ}\text{C}$ . Se puede especificar un contenido de azufre para aplicar a todos los grados de petróleo combustible, y dependerá de la situación local. Para el propósito del presente invento, el contenido bajo de azufre a ser logrado en el producto de petróleo combustible pesado está en la cercanía de 2 por ciento de peso o inferior.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- De acuerdo con el presente invento el residuo de petróleo de alto contenido de azufre es separado primero en una fracción asfáltica que comprende los materiales de mayor punto de ebullición en el mismo, y una fracción no asfáltica substancialmente libre de asfalto y contaminadores metálicos. La separación puede realizarse por destilación de los residuos que hierven por encima de  $343^{\circ}\text{C}$  bajo vacío para obte-
- 25.
  - 30.

9 MAR 1968



- ner un gasóleo pesado al vacío como la fracción no asfáltica y un residuo al vacío como la fracción asfáltica. Medios equivalentes tales como separación de alquitrán o rotura de fuerza y separación de alquitrán combinados se pueden usar en lugar de o además de la destilación al vacío. Similarmente, el material residuo de partida o el residuo asfáltico al vacío puede estar sometido al desasfaltante disolvente para obtener una parte adicional de la fracción no asfáltica. La fracción no asfáltica hervirá de este modo substancialmente completamente por encima de unos  $343^{\circ}\text{C}$ , aunque puede haber una pequeña cantidad de materiales de recubrimiento que hierve por debajo de  $343^{\circ}\text{C}$  debido a conveniencias de los procedimientos convencionales de destilación.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- La fracción no asfáltica está sometida a hidrosulfuración catalítica en mezcla con destilados ligeros que hierven por lo menos parcialmente en el límite de ebullición del queroseno. Hay diversas técnicas factibles para realizar la hidrosulfuración catalítica, todas comprendiendo contactar el petróleo con hidrógeno libre mientras está en contacto con un catalizador de hidrogenación sulfactivo en una zona de reacción, bajo condiciones de reacción de hidrosulfuración. Esto puede hacerse usando partículas fluidificadas de catalizador, partículas lechadas de catalizador, o lechos fijos de partículas catalizadoras; fluyendo el petróleo y el hidrógeno concurrentemente ascendentemente o descendentemente o contra corriente a través de la zona de reacción que contiene el catali-
- 20.
  - 25.
  - 30.



- zador. Más convenientemente, el petróleo y el hidrógeno son pasados concurrentemente descendientemente a través de uno o más lechos fijos de partículas catalizadoras a una presión en la escala de 14,06-231,2 Kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura en el orden de 316 - 482°C,
5. con una velocidad de fluido del petróleo relativo al catalizador de 0,2- 20 LHSV, y usando proporciones de gas rico en hidrógeno y petróleo de 1000 a 20,000 SCF por cada 159 litros. La mezcla de gas y petróleo
10. efluente en la zona de reacción es enfriada para condensar el petróleo líquido normalmente allí y separar el gas rico en hidrógeno para reciclarlo a través de la zona de reacción con hidrógeno de complemento de pureza relativamente superior. El petróleo líquido separado
15. puede ser entonces destilado y/o separado para eliminar los hidrocarburos ligeros disueltos y para separar las fracciones de menor punto de ebullición y destilados medios del material que hierve en los límites del petróleo combustible pesado, es decir, sobre unos 343°C.
- 20.

El catalizador empleado en la hidrosulfuración es un catalizador sulfactivo de hidrogenación que comprende un metal del Grupo VI y un metal del Grupo VIII, o compuestos de éstos tales como los óxidos o sulfuros, asociados con un portador de óxido inorganico poroso. Como se mencionó, se obtuvieron resultados superiores empleando como portador del agente catalítico efectivo un compuesto alúmina-sílice, que tiene una proporción de alúmina a sílice de 3 a 5

25.

30. mejorado como molibdeno como el metal del Grupo VI



9 MAR 1954

- y níquel como el metal del Grupo VIII. Con este tipo de catalizador se pueden usar condiciones de operación más preferidas en la escala de 35,15 - 140,6 Kg/cm<sup>2</sup>, frecuentemente 35,15-70,3 Kg/cm<sup>2</sup>, y temperaturas de 343-454<sup>o</sup>C, frecuentemente 371-427<sup>o</sup>C, con elevadas velocidades de paso de 1 a 10 LHSV basadas en la alimentación del petróleo en bruto hacia el reactor. Los catalizadores tienen actividad superior de desulfuración acoplada con solamente una actividad moderada de descomposición hidrotérmica y son altamente resistentes a la desactivación o pérdida de actividad a presiones parciales bajas de hidrógeno y temperaturas moderadamente elevadas. Los catalizadores que emplean tungsteno más bien que molibdeno como el componente metal del Grupo VI tienden a tener una actividad superior de descomposición hidrotérmica que la deseada como aquellos catalizadores que contienen demasiado sílice, es decir, con una relación de peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> debajo de 3. Los catalizadores que contienen muy poca sílice, es decir, con una relación de peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre 5, tienden a tener una actividad inferior o perder actividad durante el uso más rápidamente que los catalizadores preferidos, el cual también es el caso con catalizadores que contienen muy poco níquel y molibdeno. Deseablemente estos componentes metálicos forman desde 15-50 por ciento de peso del catalizador cuando se calcula como presente en la forma de óxidos. Los métodos para preparar catalizadores adecuados son numerosos y bien conocidos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



El destilado ligero, el cual está combinado con la fracción no asfáltica alimentada a la hidrosulfuración, hierve entre unos  $149^{\circ}\text{C}$  y unos  $371^{\circ}\text{C}$  e incluye material que hierve a lo menos parcialmente en el límite de ebullición del queroseno. El límite de ebullición del queroseno se extiende desde por debajo de unos  $162^{\circ}\text{C}$  hasta por encima de unos  $288^{\circ}\text{C}$ , y de este modo traslapa en el extremo inferior de ebullición con fracciones de nafta pesada y en el extremo superior de ebullición con fracciones de diesel liviana en límites de ebullición. El límite de ebullición del diesel es desde unos  $232^{\circ}\text{C}$ , hasta unos  $343^{\circ}\text{C}$ , y de este modo traslapará en el extremo inferior con el límite de ebullición del queroseno y en el extremo superior con los gases al vacío. Generalmente, el destilado ligero mezclado con la fracción no asfáltica más pesada para desulfuración hervirá siempre sobre un límite de a lo menos unos  $10^{\circ}\text{C}$  e incluirá algún material que hierve entre  $204^{\circ}\text{C}$  y  $260^{\circ}\text{C}$ . Ventajosamente, el destilado ligero es un destilado portador de azufre que necesita hidrosulfuración.

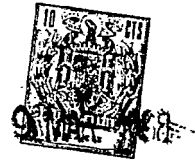
El destilado agregado portador de azufre puede subir hasta 10 a 90 por ciento de la alimentación total de la hidrosulfuración, formando el restante la fracción no asfáltica que hierve sobre  $343^{\circ}\text{C}$ . Más generalmente, la fracción no asfáltica pesada integrará más del 30 por ciento de la mezcla, y la cantidad de destilado agregado necesita ser solamente suficiente para tener un efecto substancial que impida, en la descomposición hidrotérmica, la fracción no asfáltica



que de otro modo ocurriría durante la hidrosulfuración. Aparece como cantidad mínima de destilado ligero que se necesita la de 10 volúmenes por ciento de la alimentación en bruto.

5. La mezcla de petróleo desulfurado que abandona la zona de hidrosulfuración, después de separar el gas de repaso rico en hidrógeno, es tratada por destilación y/o separación para separar los destilados desulfurados que hierben por debajo de  $371^{\circ}\text{C}$  desde la
10. fracción no asfáltica más pesada desulfurada que hierve sobre unos  $343^{\circ}\text{C}$ . Como se indicó, el punto extremo de ebullición de la fracción destilada ligera o fracciones puede traslapar el punto de ebullición inicial de la fracción no asfáltica más pesada debido a la
15. naturaleza imprecisa de las técnicas de destilación. Cuando la fracción no asfáltica así desulfurada es combinada al mezclarla con la fracción asfáltica, que no había sido sometida a la desulfuración catalítica, el petróleo combustible pesado mezclado que se forma
20. de este modo se caracteriza por un punto de congelación mejorado relativo a la mezcla que se ha formado cuando la fracción no asfáltica es desulfurada en ausencia de la fracción destilada agregada.

25. Se contempla, y una ventaja del presente invento reside en ésto, que toda la fracción asfáltica puede ser utilizada para formar petróleo combustible pesado si se desea, mezclando con fracción no asfáltica desulfurada y otras fracciones con contenido bajo de azufre adecuado para uso en petróleo combustible.
30. En algunos casos pueden haber otros usos para



- una parte de la fracción asfáltica tal como en la manufactura de asfalto. De este modo, una ventaja del invento es que permite disponer de un petróleo combustible pesado, si es necesario, de toda la fracción asfáltica de alto contenido de azufre, lo cual viene a ser posible debido al punto de congelación mejorado y viscosidad deseable ajustando las técnicas usuales cuando una parte substancial del petróleo combustible mezclado es integrado de la fracción no asfáltica desulfurada de acuerdo con las técnicas aquí descritas.
- 5.
- 10.

- Es costumbre, como también es sabido de aquellos expertos en el arte, ajustar la viscosidad y/o el punto de congelación de los petróleos combustibles pesados a los límites necesitados para satisfacer las especificaciones para los diversos grados particulares, al mezclar varios productos solventes, generalmente fracciones destiladas medias que hierven en el límite de sobre unos  $177^{\circ}\text{C}$ . Ya que estos materiales representan generalmente petróleos destilados ligeros comercializables de mayor valor que el petróleo pesado combustible, es ventajoso llevar a un mínimo la cantidad de viscosidad y productos solventes que ajustan el punto de congelación usados para este propósito. Frecuentemente, y más aún, las dificultades se encuentran en que al pretender bajar el punto de congelación del petróleo combustible pesado para llenar las especificaciones para un grado particular, se debe agregar tanto producto solvente destilado que la viscosidad del petróleo combustible sea rebajada excesivamente. Al evitar la descomposición hidrotér-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1088

mica de la fracción no asfáltica que hierve sobre 343°C en la desulfuración, la viscosidad deseable y el punto de congelación que mejora las características son preservados de tal modo que se necesita menos producto solvente para obtener el punto de congelación deseado, y la viscosidad no es disminuida indebidamente.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Se reconocerá además que el producto combustible último puede contener cualquier otra fracción de petróleo pesado que llene la especificación del azufre y compatible para mezclar en este para llegar a la viscosidad y punto de congelación deseado. Se reconocerá además, que donde se contempla la mezcla con bajo contenido de azufre, punto de congelación alto, residuos derivados de petróleos crudos que no requieren desulfuración, el uso en ésta del petróleo combustible preparado de acuerdo con el presente invento puede llegar a ser particularmente importante al permitir el uso de productos solventes de punto de congelación superior sin exceder del punto de congelación especificado para la mezcla y manteniendo todavía mientras tanto las características deseadas de viscosidad.

La fracción destilada portadora de azufre, que hierve entre los límites de 149°C a 371°C puede representar los destilados medios de gasóleo atmosféricos derivados del petróleo original de alto contenido de azufre en la destilación atmosférica de este para obtener el residuo de petróleo que hierve sobre 343°C. En un caso especial, el presente invento



- comprende separar de un petróleo crudo original de alto contenido de azufre, por medio de destilación en dos etapas, aquellos materiales que hierven bajo el límite de ebullición del queroseno como la fracción de evaporación de la destilación atmosférica, y aquellos materiales que hierven sobre el límite de ebullición del gasóleo al vacío pesado como los residuos de la destilación al vacío de los residuos de destilación atmosférica. El material restante, que comprende el gasóleo atmosférico y el gasóleo al vacío, que hierven sobre un límite desde menos de  $204^{\circ}\text{C}$  hasta sobre  $538^{\circ}\text{C}$ , está sometido al tratamiento de hidrosulfuración catalítica en mezcla para formar un petróleo desulfurado de amplio límite de ebullición. El petróleo desulfurado de amplio límite de ebullición es entonces separado en uno o más fracciones destiladas medias de bajo contenido de azufre hirviendo bajo  $371^{\circ}\text{C}$  y una fracción gasóleo pesada de bajo contenido de azufre ebulviendo sobre  $343^{\circ}\text{C}$ . La fracción de gasóleo pesada desulfurada es mezclada con los materiales que hierven sobre el límite de ebullición del gasóleo al vacío pesado para formar el petróleo combustible pesado deseado de contenido aceptable de azufre para quemar. Una parte de la fracción destilada media de bajo contenido de azufre puede ser utilizada como producto solvente en el petróleo combustible pesado, si es que se necesita producto solvente.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Refiriéndose ahora al dibujo adjunto, por vía de ilustración, se pasa una alimentación de petróleo crudo de alto contenido de azufre conteniendo alrededor de 3 por ciento por peso de azufre a través de la línea

- 30.



- 11 hacia las facilidades de destilación atmosférica  
12 desde la cual se muestra como siendo llevada una corriente de evaporación gaseosa ligera que comprende butano e hidrocarburos más ligeros en la línea 13, una
5. fracción de nafta comprendiendo  $C_5$  e hidrocarburos más pesados que hierven hasta unos  $177^{\circ}C$  en la línea 14, y una fracción de gasóleo atmosférico destilado medio en la línea 15, hirviendo desde unos  $177^{\circ}C$  hasta  $343^{\circ}C$
10. Los residuos crudos reducidos o residuos atmosféricos, que hierven substancialmente completamente sobre unos  $343^{\circ}C$ , son retirados de las facilidades de destilación atmosférica 12 a través de la línea 16 y pasados a las facilidades de destilación al vacío 17. En las facilidades de destilación al vacío el crudo reducido atmosférico es separado hacia el gasóleo pesado al vacío que hierve desde  $343^{\circ}C$  a  $538^{\circ}C$  o más alto, en la línea
15. 18, y el crudo reducido al vacío a que se hace referencia aquí como residuo al vacío, hirviendo substancialmente completamente sobre unos  $538^{\circ}C$ , en la línea
20. 19. El gasóleo al vacío de la línea 18 es una fracción no asfáltica en que los constituyentes asfálticos del crudo son concentrados en el residuo al vacío de la línea 19, la cual es de acuerdo con esto, una fracción asfáltica.
25. El destilado medio de la línea 15 y el gasóleo al vacío de la línea 18 en la incorporación ilustrada están combinados y son pasados a través de las líneas 20 y 21 hacia la zona de reacción de hidrosulfuración 22. Fracciones adicionales pueden ser combinadas con el destilado medio y fracciones de gasóleo al
- 30.



- vacío , tal como gasóleo al vacío de la destilación de otro crudo de alto contenido de azufre, o una fracción del límite de ebullición del queroseno que se muestra como agregada a través de la línea 23, un límite de ebullición del combustible diesel que se muestra como agregado por la vía de la línea 45, u otras fracciones medias destilados. Las fracciones combinadas de hidrocarburos, gas de recicló rico en hidrógeno de la línea 24, y mezcla de hidrógeno de la línea 25 son pasadas precalentadas y a una temperatura elevada hacia la zona de reacción de hidrodesulfuración 22 en donde ellas pasan a través de lechos fijos de partículas catalizadoras de hidrogenación sulfactiva que comprenden níquel y molibdeno impregnado en un portador alúmina-sílice que comprende alrededor del 75 por ciento de alúmina y alrededor de 25 por ciento de sílice. Bajo condiciones de reacción típicas de hidrodesulfuración como se describió previamente, por ejemplo 371-399°C, 35,1 -105,5 Kg/cm<sup>2</sup>, 1 -5 LHSV, y 2000 -10,000 SCF de gas rico en hidrógeno por cada 159 litros de petróleo, las fracciones combinadas de petróleo hidrocarburo son casi completamente desulfuradas por conversión de los compuestos de azufre orgánicos en éstas a H<sub>2</sub>S.

- La mezcla caliente de petróleo y gas rico en hidrógeno efluente de la zona de reacción en la línea 26 es enfriada a una temperatura en la escala de 21,1 - 93,3°C y pasada al separador 27, del cual se retira el gas de repaso rico en hidrógeno de la línea 24, y el petróleo hidrocarburo normalmente líquido, que contiene algunos gases ligeros disueltos, es retirado por la



9 MAR. 1968

- vía de la línea 28. El petróleo pasa por la vía de la línea 28 hacia las facilidades de destilación atmosférica que se muestra como la zona 29 desde la cual es retirado sobre una fracción gaseosa liviana que comprende de butano e hidrocarburos más ligeros y el  $H_2S$  formado, en la línea 30, una fracción ligera de nafta en la línea 31, una fracción en los límites de ebullición del queroseno en la línea 32, y una fracción en los límites de ebullición del petróleo diesel en la línea 33. Los residuos de las facilidades de destilación 29 retirados por la vía de la línea 34 hierven substancialmente completamente sobre  $343^{\circ}C$ , correspondiendo en forma estrecha en el límite de ebullición al gasóleo al vacío de la línea 18.
5. La fracción no asfáltica desulfurada  $343^{\circ}C$  de la línea 34 es combinada con el residuo al vacío asfáltico de la línea 19 para formar un petróleo combustible de contenido aceptablemente bajo de azufre para quemar, en el tanque 35. Además hay generalmente mezclado en el petróleo combustible de bajo contenido de azufre otro residuo crudo de aceptable contenido de azufre y también productos solventes en donde se necesiten para ajustar la viscosidad y/o el punto de congelación a fin de llenar las especificaciones de un grado particular deseado de petróleo combustible. Como se ilustra en el dibujo, representando una incorporación preferida del invento, esto se efectúa destilando un petróleo crudo de bajo contenido de azufre, comprendiendo un crudo del Lejano Oriente tal como uno de Sumatra, uno de Africa del Norte tal como del Líbano, o un crudo de Africa Occidental tal como uno de Nige-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



9 MAR 1968

- ria, en la línea 36 en las facilidades de destilación atmosférica que se muestran como en la zona 37. Similarmente como en el caso de destilación atmosférica del petróleo crudo de alto contenido de azufre en la zona
5. 12, se retira de la zona 37 una fracción gaseosa de evaporación ligera en la línea 38, una fracción ligera de nafta en la línea 39, una fracción en el límite de ebullición del queroseno en la línea 40, y una fracción en el límite de ebullición del combustible diesel en la línea 41. Como se indicó, la fracción de nafta de la línea 39 puede ser combinada con las fracciones de nafta de las líneas 14 y 31 para formar una fracción de nafta simple de bajo contenido de azufre en la línea 42. Similarmente, toda o una parte de la fracción de queroseno de la línea 40 puede ser combinada con toda o una parte de la fracción de queroseno de la línea 32 para formar un producto queroseno de bajo contenido de azufre en la línea 43; y toda o una parte de la fracción diesel en la línea 41 puede ser combinada con toda o una parte de la fracción diesel en la línea 33 para formar un producto diesel de bajo contenido de azufre en la línea 44. Como se indicó adicionalmente, toda o una parte de la fracción de queroseno de la línea 40 y toda o una parte de la fracción diesel de la línea 41 puede pasar respectivamente vía las líneas 23 y 45 hacia el reactor de hidrosulfuración 22, sirviendo entonces dichas fracciones como todo o una parte del destilado requerido que hierve entre 149 y 371<sup>o</sup>C para mejorar la desulfuración e impedir la descomposición hidrotérmica de la fracción de gasóleo al vacío en la desulfuración.
10. 25. 30. Más comúnmente, las partes de la fracción de que-



- roseno en la línea 43 y la fracción del combustible diesel en la línea 44 son pasadas vía las líneas 46, 47 y 48 hacia el tanque 35 como producto solvente para el petróleo combustible pesado de bajo contenido de azufre. Como se
5. indicó además, el residuo atmosférico de la destilación del petróleo crudo de bajo contenido de azufre es retirado de la zona 37 y pasado vía la línea 49 para mezcla con el residuo al vacío de alto contenido de azufre de la línea 19 y el gasóleo al vacío desulfurado de bajo contenido
10. de azufre de la línea 34 forma con los productos solventes de la línea 48 el petróleo combustible pesado de bajo contenido de azufre del tanque 35.

- El siguiente ejemplo compara la producción de petróleo combustible y la cualidad obtenible por (a) el método del arte anterior de mezclar residuos atmosféricos con una viscosidad y producto solvente reduciendo el punto de congelación, (b) el método del arte anterior de hidrodeshulfurar el gasóleo al vacío y mezclar el gas desulfurado con residuo y solvente, y (c) una incorporación del presente invento en donde el gasóleo al vacío es hidrodeshulfurado en mezcla con una fracción destilada media, y el gasóleo al vacío desulfurado es mezclado con residuo y solvente.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1:

25. En un caso particular, en un área de mercado consumidora de petróleo combustible, se dispusieron de 33 volúmenes de petróleo crudo de bajo contenido de azufre y 110 volúmenes de petróleo crudo de alto contenido de azufre, del cual era conveniente recuperar fracciones de nafta y destilado medio y formar petróleo combustible pesado
- 30.



del restante de alta ebullición.

- (a) Por destilación atmosférica de los crudos mezclados se obtienen 82 volúmenes de residuo atmosférico 343°C, 26 volúmenes de nafta y material más ligero que hierve bajo 177°C, y 35 volúmenes de destilado medio que hierve desde 177 a 343°C. El residuo atmosférico 343°C tiene una viscosidad muy alta y el punto de congelación para uso directamente como petróleo combustible. 100 volúmenes de petróleo combustible que tiene una viscosidad de 75 centistokes a 50°C y un punto de congelación de +15,6°C son obtenibles al mezclar los 82 volúmenes de residuo 343°C con 18 volúmenes del destilado medio 177-343°C como solvente. El contenido de azufre de la mezcla de petróleo combustible es indeseablemente alta, sobre 3 por ciento por peso.
- 5.
- 10.
- 15.

- (b) Cuando los petróleos crudos fueron destilados separadamente a presión atmosférica y el residuo atmosférico del petróleo crudo de alto contenido de azufre fué sometido a destilación al vacío, se obtuvieron 28 volúmenes de 343 - 538°C gasóleo al vacío. Cuando, de acuerdo con el arte anterior, este gasóleo al vacío fué sometido a hidrodeshulfuración catalítica, y el gasóleo al vacío desulfurado 343°C fué mezclado de vuelta con el residuo atmosférico de bajo contenido de azufre y el residuo al vacío de alto contenido de azufre, solamente se formaron unos 76 volúmenes de petróleo combustible 343°C. No podrían mezclarse más de 18 volúmenes del producto solvente destilado medio 177 - 343°C para obtener una viscosidad de 75 centistokes en un total de solamente 94 volúmenes de petróleo combustible. La concentración de azufre en la mezcla de
- 20.
- 25.
- 30.



petróleo combustible fué satisfactoria, pero el punto de congelación de la mezcla fué mayor,  $23,9^{\circ}\text{C}$ .

- (c) De acuerdo con una incorporación del presente invento, los crudos fueron destilados separadamente a la presión atmosférica y el residuo atmosférico del crudo alto en azufre fué destilado bajo vacío. Los 28 volúmenes de gasóleo al vacío  $343 - 538^{\circ}\text{C}$  fueron sometidos a hidrodesulfuración catalítica en mezcla de 26 volúmenes, del destilado medio  $177 - 343^{\circ}\text{C}$ . Después de separar los materiales que ebulen bajo  $343^{\circ}\text{C}$  (28 volúmenes) de la mezcla hidrodesulfurada quedan 26 volúmenes de gasóleo al vacío desulfurado  $343 - 538^{\circ}\text{C}$  para mezclar con el residuo de bajo contenido de azufre y el residuo al vacío de alto contenido de azufre, dando 80 volúmenes de petróleo combustible  $343^{\circ}\text{C}$ . A esto se le podría agregar 19,5 volúmenes del producto solvente destilado medio  $177 - 343^{\circ}\text{C}$  para obtener la viscosidad deseada de 75 centistokes a  $50^{\circ}\text{C}$ , y los 99,5 volúmenes de petróleo combustible así formados tenían un punto de congelación de solamente  $15,6^{\circ}\text{C}$  y también un contenido bajo satisfactorio de azufre. Además, se recuperaron separadamente 27 volúmenes de nafta y materiales más livianos que ebulen bajo  $177^{\circ}\text{C}$  y 17,7 volúmenes de destilado medio  $177 - 343^{\circ}\text{C}$ , y el destilado medio tiene un contenido bajo de azufre en comparación con el caso (a). Los datos anteriores se resumen en la siguiente Tabla I.



T A B L A I

	<u>Densidad</u> <u>°API</u>	<u>Azufre</u> <u>Peso %</u>	<u>Vols. en</u> <u>mezcla (a)</u>	<u>Vols. en</u> <u>mezcla (b)</u>	<u>Vols. en</u> <u>mezcla (c)</u>
Residuo atmosférico de bajo contenido de azufre	27,5	0,1	20	19	20
Residuo atmosférico de alto contenido de azufre	11,5	4,5	62	--	--
Residuo al vacío alto en azufre	5,2	5,6	--	34	34
Gasóleo al vacío desulfurado	26-27,5	0,4	--	23,5	26
Producto solvente	37,5	0,1	18	17,5	19,5
<b>Total</b>			<u>100</u>	<u>94</u>	<u>99,5</u>
Viscosidad de la mezcla, c.s. a 50°C			75	75	75
Punto de congelación de la mezcla, °C			+15,6	+23,9	+15,6
Azufre de la mezcla, peso, %			3,0	2,4	2,3
Densidad de la mezcla, °API			18,9	20,1	20,4



- Los aditivos depresivos del punto de congelación agregados comúnmente a las fracciones destiladas medias no han sido efectivos en los petróleos pesados combustibles, pero éstos, así como otros aditivos, pueden ser incorporados ventajosamente en el petróleo combustible preparado de acuerdo con el presente invento. La respuesta mejorada a los depresivos de congelación del tipo que comprende ácidos alquénil succinámicos y polímeros de cadena larga tales como copolímeros etileno-propileno, pero especialmente mezclas de tales ácidos y copolímeros, se manifiesta en el petróleo combustible que comprende una mezcla de gasóleo pesado que ebulle desde  $177^{\circ}\text{C}$  a  $538^{\circ}\text{C}$ , es decir, gasóleo al vacío desulfurado en la presencia de destilado ligero tal como se describe aquí, con residuo al vacío de alto contenido de azufre y residuo atmosférico de alto punto de congelación y solvente destilado medio de destilación directa derivado de crudo parafínicos de bajo contenido de azufre. De este modo, por ejemplo, el punto de congelación de la mezcla arriba citada preparada en el caso (c) puede ser bajado en  $-6,7$  a  $-1,1^{\circ}\text{C}$  al incorporar, en el petróleo combustible, desde 400 a 800 ppm de un aditivo mezclado del tipo descrito. Como resultado, se puede incorporar en el petróleo combustible más residuo parafínico de alto punto de congelación de bajo contenido de azufre.
5. Los aditivos depresivos del punto de congelación agregados comúnmente a las fracciones destiladas medias no han sido efectivos en los petróleos pesados combustibles, pero éstos, así como otros aditivos, pueden ser incorporados ventajosamente en el petróleo combustible preparado de acuerdo con el presente invento. La respuesta mejorada a los depresivos de congelación del tipo que comprende ácidos alquénil succinámicos y polímeros de cadena larga tales como copolímeros etileno-propileno, pero especialmente mezclas de tales ácidos y copolímeros, se manifiesta en el petróleo combustible que comprende una mezcla de gasóleo pesado que ebulle desde  $177^{\circ}\text{C}$  a  $538^{\circ}\text{C}$ , es decir, gasóleo al vacío desulfurado en la presencia de destilado ligero tal como se describe aquí, con residuo al vacío de alto contenido de azufre y residuo atmosférico de alto punto de congelación y solvente destilado medio de destilación directa derivado de crudo parafínicos de bajo contenido de azufre. De este modo, por ejemplo, el punto de congelación de la mezcla arriba citada preparada en el caso (c) puede ser bajado en  $-6,7$  a  $-1,1^{\circ}\text{C}$  al incorporar, en el petróleo combustible, desde 400 a 800 ppm de un aditivo mezclado del tipo descrito. Como resultado, se puede incorporar en el petróleo combustible más residuo parafínico de alto punto de congelación de bajo contenido de azufre.
10. Los aditivos depresivos del punto de congelación agregados comúnmente a las fracciones destiladas medias no han sido efectivos en los petróleos pesados combustibles, pero éstos, así como otros aditivos, pueden ser incorporados ventajosamente en el petróleo combustible preparado de acuerdo con el presente invento. La respuesta mejorada a los depresivos de congelación del tipo que comprende ácidos alquénil succinámicos y polímeros de cadena larga tales como copolímeros etileno-propileno, pero especialmente mezclas de tales ácidos y copolímeros, se manifiesta en el petróleo combustible que comprende una mezcla de gasóleo pesado que ebulle desde  $177^{\circ}\text{C}$  a  $538^{\circ}\text{C}$ , es decir, gasóleo al vacío desulfurado en la presencia de destilado ligero tal como se describe aquí, con residuo al vacío de alto contenido de azufre y residuo atmosférico de alto punto de congelación y solvente destilado medio de destilación directa derivado de crudo parafínicos de bajo contenido de azufre. De este modo, por ejemplo, el punto de congelación de la mezcla arriba citada preparada en el caso (c) puede ser bajado en  $-6,7$  a  $-1,1^{\circ}\text{C}$  al incorporar, en el petróleo combustible, desde 400 a 800 ppm de un aditivo mezclado del tipo descrito. Como resultado, se puede incorporar en el petróleo combustible más residuo parafínico de alto punto de congelación de bajo contenido de azufre.
15. Los aditivos depresivos del punto de congelación agregados comúnmente a las fracciones destiladas medias no han sido efectivos en los petróleos pesados combustibles, pero éstos, así como otros aditivos, pueden ser incorporados ventajosamente en el petróleo combustible preparado de acuerdo con el presente invento. La respuesta mejorada a los depresivos de congelación del tipo que comprende ácidos alquénil succinámicos y polímeros de cadena larga tales como copolímeros etileno-propileno, pero especialmente mezclas de tales ácidos y copolímeros, se manifiesta en el petróleo combustible que comprende una mezcla de gasóleo pesado que ebulle desde  $177^{\circ}\text{C}$  a  $538^{\circ}\text{C}$ , es decir, gasóleo al vacío desulfurado en la presencia de destilado ligero tal como se describe aquí, con residuo al vacío de alto contenido de azufre y residuo atmosférico de alto punto de congelación y solvente destilado medio de destilación directa derivado de crudo parafínicos de bajo contenido de azufre. De este modo, por ejemplo, el punto de congelación de la mezcla arriba citada preparada en el caso (c) puede ser bajado en  $-6,7$  a  $-1,1^{\circ}\text{C}$  al incorporar, en el petróleo combustible, desde 400 a 800 ppm de un aditivo mezclado del tipo descrito. Como resultado, se puede incorporar en el petróleo combustible más residuo parafínico de alto punto de congelación de bajo contenido de azufre.
20. Los aditivos depresivos del punto de congelación agregados comúnmente a las fracciones destiladas medias no han sido efectivos en los petróleos pesados combustibles, pero éstos, así como otros aditivos, pueden ser incorporados ventajosamente en el petróleo combustible preparado de acuerdo con el presente invento. La respuesta mejorada a los depresivos de congelación del tipo que comprende ácidos alquénil succinámicos y polímeros de cadena larga tales como copolímeros etileno-propileno, pero especialmente mezclas de tales ácidos y copolímeros, se manifiesta en el petróleo combustible que comprende una mezcla de gasóleo pesado que ebulle desde  $177^{\circ}\text{C}$  a  $538^{\circ}\text{C}$ , es decir, gasóleo al vacío desulfurado en la presencia de destilado ligero tal como se describe aquí, con residuo al vacío de alto contenido de azufre y residuo atmosférico de alto punto de congelación y solvente destilado medio de destilación directa derivado de crudo parafínicos de bajo contenido de azufre. De este modo, por ejemplo, el punto de congelación de la mezcla arriba citada preparada en el caso (c) puede ser bajado en  $-6,7$  a  $-1,1^{\circ}\text{C}$  al incorporar, en el petróleo combustible, desde 400 a 800 ppm de un aditivo mezclado del tipo descrito. Como resultado, se puede incorporar en el petróleo combustible más residuo parafínico de alto punto de congelación de bajo contenido de azufre.
25. El siguiente ejemplo ilustra más las ventajas de la fracción destilada media estando presente en mezcla con una fracción de gasóleo al vacío en la hidrosulfuración catalítica.

Ejemplo 2:

30. Un gasóleo al vacío derivado de petróleo crudo de



- alto contenido de azufre fué sometido a hidrodeshulfuración catalítica bajo dos niveles de temperatura, alrededor de  $371^{\circ}\text{C}$  y  $399^{\circ}\text{C}$  en tandas (a) y (b); y en tanda de comparación (c) el gasóleo al vacío fué sometido a hidrodeshulfuración catalítica en mezcla con fracciones de queroseno y combustible diesel destiladas a una temperatura intermedia de unos  $384,7^{\circ}\text{C}$  y velocidad total de paso superior. Las condiciones de operación y las producciones y contenidos de azufre de las fracciones de producto producidas se muestran en la siguiente tabla.
- 5.
- 10.



T A B L A    I I  
Desulfuración de Gasóleo al vacío      Desulfuración de gasóleo + destilados al vacío

	(a)	(b)	(c)
Temperatura, °C	398	371,5	384,5
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	62,2	62,2	75,3
Velocidad de paso, LHSV	2,0	2,0	3,0
Gas de reciclo H <sub>2</sub> , SCF/BbI	1460	1400	1560
Consumo H <sub>2</sub> , SCF/BbI	380	340	400
<u>Líquido</u>	<u>Alimentación</u>	<u>Productos</u>	<u>Alimentación</u> <u>Productos</u>
		(a)    (b)	(c)
Catalizador Vol/hr/100 vol.	200	199    203	300    300
C <sub>6</sub> - 177°C	-	2    1	6,6    8,1
177 - 232°C queroseno		'    '	23,1    21,6
Peso % S		'    '	0,22    0,003
232 - 343°C Diesel		45 (1)    42 (1)	
	16 (2)	'    '	52,8 (3)    64,5
Peso % S.		0,04    0,16	1,6    0,08
343 - 538°C Gasóleo	184	152    160	217,5    205,8
Peso % S.	2,9	0,14    0,4	3,1    0,35

(1) Fracción 177 - 343°C

(2) 8 vol. % de traslapo 273 - 343°C en nominal gasóleo 343 - 538°C

(3) incluye 6 volúmenes (2%) traslapo 273 - 343°C en nominal gasóleo 343 - 538°C

Resumen de los datos arriba expuestos:

	(a)	(b)	(c)
Descomposición térmica neta de			
343 - 538°C, vol. %	17	13	7,4
Desulfuración de 343 - 538°C, Peso, %	95	86	89



- Como se puede ver de los datos antes expuestos, cuando el gasóleo al vacío fué hidrodesulfurado en mezcla con las fracciones de queroseno y diesel, en lugar de separadamente, hubo menos descomposición hidrotérmica de la fracción de gasóleo al vacío mientras logrando aún el grado deseado de desulfuración, y en adición las fracciones diesel y queroseno fueron casi completamente desulfuradas. En la tanda (c) la hidrodesulfuración del gasóleo al vacío no cambió apreciablemente su punto de congelación, el cual fué  $+35^{\circ}\text{C}$  en la parte 343 -  $538^{\circ}\text{C}$  de la alimentación y producto. Sin embargo, al mezclar la parte 343 -  $538^{\circ}\text{C}$  del gas desulfurado con todo el residuo al vacío  $538^{\circ}\text{C}$ , teniendo un punto de congelación de  $+48,9^{\circ}\text{C}$ , un punto de congelación mezclado de  $+12,8^{\circ}\text{C}$  se obtiene, el cual es el mismo punto de congelación que tenía el residuo original atmosférico.
- 5.
- 10.
- 15.

- En los Ejemplos 1 y 2 arriba citados, el catalizador empleado en la hidrodesulfuración fué un compuesto de sulfuros de níquel y molibdeno, alúmina y sílice preparado al impregnar un portador previamente formado sílice-alúmina que comprende 75 por ciento  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 25 por ciento  $\text{SiO}_2$  con compuestos de níquel y molibdeno, calcinando y sulfurando. El catalizador calcinado contenía alrededor de 8 por ciento de óxido de níquel y 26 por ciento de óxido de molibdeno. Como una indicación de la influencia de la sección del catalizador en la hidrodesulfuración, una tanda de comparación se hizo con otro catalizador algo similar como en el siguiente ejemplo.
- 20.
- 25.

Ejemplo 3:

- El gasóleo al vacío 343 -  $538^{\circ}\text{C}$  descrito en el Ejemplo 2 fué sometido a hidrodesulfuración bajo condiciones
- 30.



1968

- similares a aquellas de la tanda (a) de dicho ejemplo, es decir a  $744^{\circ}\text{C}$ ,  $62,5 \text{ kg/cm}^2$ ,  $2,0 \text{ LHSV}$ , con  $1850 \text{ SCF}$  gas de repaso  $\text{H}_2$  por barril usando un catalizador que comprende un portador alúmina-sílice que tiene alrededor del 10 por ciento de  $\text{SiO}_2$  y 90 por ciento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejorando con un 4 por ciento de níquel y 11 por ciento de molibdeno. La descomposición hidrotérmica neta del gasóleo al vacío  $343^{\circ}\text{C}$  a destilados que ebulLEN bajo  $343^{\circ}\text{C}$  fué solamente 11 por ciento, pero solamente 45 por ciento del azufre fué eliminado del gasóleo al vacío. El producto  $343^{\circ}\text{C}$  todavía contenía 1,6 por ciento de azufre, y solamente una parte menor del residuo asfáltico al vacío podía ser mezclado con este gasóleo parcialmente desulfurado para formar gasóleo de contenido aceptable bajo de azufre. A fin de obtener un contenido de azufre suficientemente bajo en el gasóleo al vacío desulfurado para permitir, en una base calculada mezclar con toda la fracción asfáltica, las condiciones de hidrodeshulfuración con este catalizador tienen que ser tan estrictas que se presente más descomposición hidrotérmica substancialmente. Entonces, ya no se obtiene la cantidad calculada de gasóleo al vacío que se presumía disponible, y no se cumple la especificación del punto de congelación en la mezcla con la fracción asfáltica.
- En contraste se notará que usando el catalizador superior de contenido de sílice y molibdeno bajo las mismas condiciones que las arriba indicadas, en la tanda (a) del Ejemplo 2, el gasóleo al vacío fué desulfurado mucho más completamente. También, como se muestra en la tanda (c) del Ejemplo 2, con el destilado ligero agregado la desulfuración del gasóleo al vacío fué más completa a una velocidad supe-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



rior de espacio y temperatura menor en comparación con el ejemplo 3. ....

5. Será evidente a quienes son expertos en el arte que el grado de desulfuración de la fracción no asfáltica necesitada depende del contenido de azufre de la alimentación en crudo y la limitación de azufre impuesta en el producto de petróleo combustible pesado. Similarmente la producción de fracción pesada no asfáltica que necesita ser separada del material de partida del residuo crudo, de modo de limitar la cantidad de residuo asfáltico restante, y el medio que debe ser empleado para obtener una producción que se necesita, dependerá del contenido de azufre y otras propiedades del residuo crudo. En un caso extremo donde aparece conveniente llevar el residuo asfáltico a un mínimo, el
10. crudo completo o residuos de petróleo puede estar sometido a desulfuración, en cuyo caso la desulfuración, producción y punto de congelación del producto puede ser mejorada al realizar la desulfuración en mezcla con el destilado ligero agregado derivado de otra fuente, tal como otro crudo.
- 15.

20.

N O T A

25. 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 el n° 622.289 de 10 de Marzo de 1967, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
30. esencia del referido invento y por lo que se solicita Paten-



te de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN PETROLEO COMBUSTIBLE PESADO DE BAJO CONTENIDO EN AZUFRE", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la producción de un petróleo combustible pesado de bajo contenido en azufre, a partir de un residuo de petróleo de alto contenido en azufre, que comprende separar el residuo de petróleo de alto contenido en azufre que hierve sobre unos  $343^{\circ}\text{C}$  en una fracción asfáltica y una fracción no asfáltica, sometiendo la fracción no asfáltica a un tratamiento catalítico de hidrodeshulfuración, y mezclando la fracción no asfáltica desulfurada que ebulle sobre unos  $343^{\circ}\text{C}$  con la fracción asfáltica para formar un petróleo combustible pesado de bajo azufre, caracterizado porque comprende realizar la hidrodeshulfuración catalítica de la fracción no asfáltica en mezcla con destilado ligero que hierve a lo menos parcialmente en el límite de ebullición del queroseno, entre unos  $149^{\circ}\text{C}$  y  $371^{\circ}\text{C}$ , estando presente dicho destilado en cantidad efectiva para impedir substancialmente la descomposición hidrotérmica de dicha fracción no asfáltica durante la hidrodeshulfuración, separando el destilado ligero que hierve bajo unos  $371^{\circ}\text{C}$  de la fracción no asfáltica desulfurada que hierve sobre  $343^{\circ}\text{C}$  en la mezcla desulfurada, y mezclando la fracción no asfáltica así desulfurada con la fracción asfáltica, formando de este modo un petróleo combustible pesado de bajo azufre de punto de congelación mejorado.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además el empleo en la hidrodeshulfuración como el agente efectivo catalítico de un portador
- 25.
- 30.



compuesto alúmina-sílice, que tiene una relación de peso del  $Al_2O_3/SiO_2$  de 3 a 5, mejorado con molibdeno y níquel o sus óxidos o sulfuros.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además separar del petróleo crudo de bajo contenido de azufre los materiales que hierven bajo el límite de ebullición del queroseno y materiales que hierven sobre el límite de ebullición del gasóleo atmosférico; sometiendo una parte del material restante que hierve entre unos  $149^{\circ}C$  y  $371^{\circ}C$  al tratamiento de hidrodeshulfuración catalítica en mezcla con dicha fracción no asfáltica separada de dicho crudo de alto contenido de azufre; y mezclando otra parte de dicho material que hierve entre  $149^{\circ}C$  y  $371^{\circ}C$  hacia el petróleo combustible pesado como material solvente.
5.  
10.  
15.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además mezclar materiales que hierve sobre el límite de ebullición del gasóleo atmosférico separado de un crudo parafínico de bajo contenido de azufre hacia el petróleo combustible pesado de aceptable contenido de azufre.
- 20.

- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende separar del petróleo crudo de alto contenido de azufre los materiales que hierven bajo el límite de ebullición del queroseno y los materiales que hierven sobre el límite de ebullición del gasóleo pesado al vacío; sometiendo el material restante, que hierve sobre un límite desde bajo  $204^{\circ}C$  hasta más de  $538^{\circ}C$ , al tratamiento de hidrodeshulfuración catalítica para formar un petróleo desulfurado de amplio límite de ebullición; separan-
25.  
30.



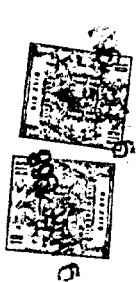
- do de dicho petróleo desulfurado de amplio límite de ebullición una fracción que hierve en el límite del queroseno de bajo contenido de azufre, una fracción que hierve en el límite del combustible diesel de bajo contenido de azufre, y una fracción de gasóleo pesado de bajo contenido de azufre; y mezclando la fracción de gasóleo pesado con los materiales que hierven sobre el límite de ebullición del gasóleo pesado al vacío para formar un petróleo combustible pesado de contenido aceptable de azufre para quemar.
- 5.
10. 6.- Procedimiento para la producción de un petróleo combustible pesado de bajo contenido en azufre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.
15. Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

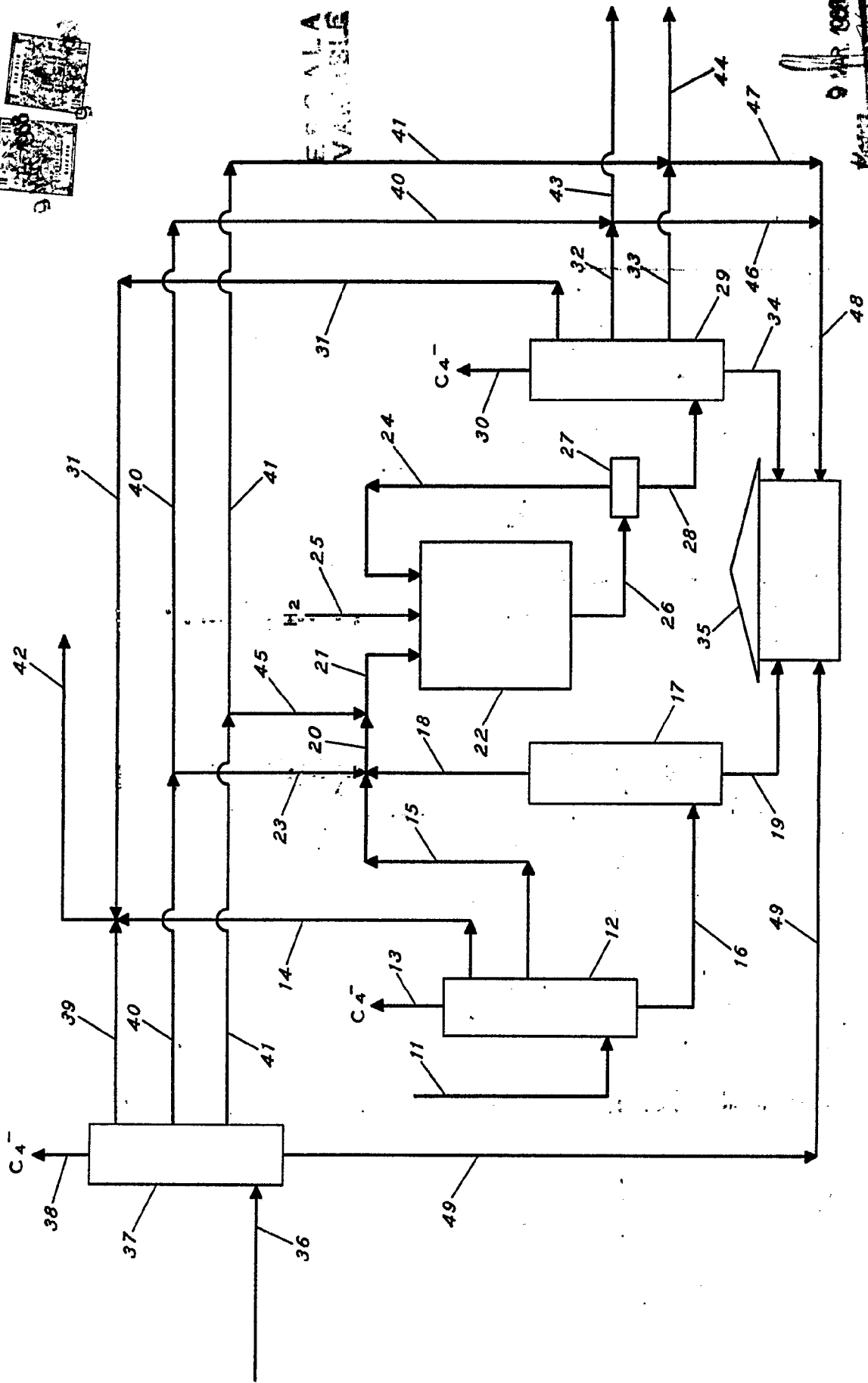
9 MAR 1968

CHEVRON RESEARCH COMPANY.

J. GOMEZ FLORES Y MODA  
p. p. Firmador: A. LARCIA BRAVO

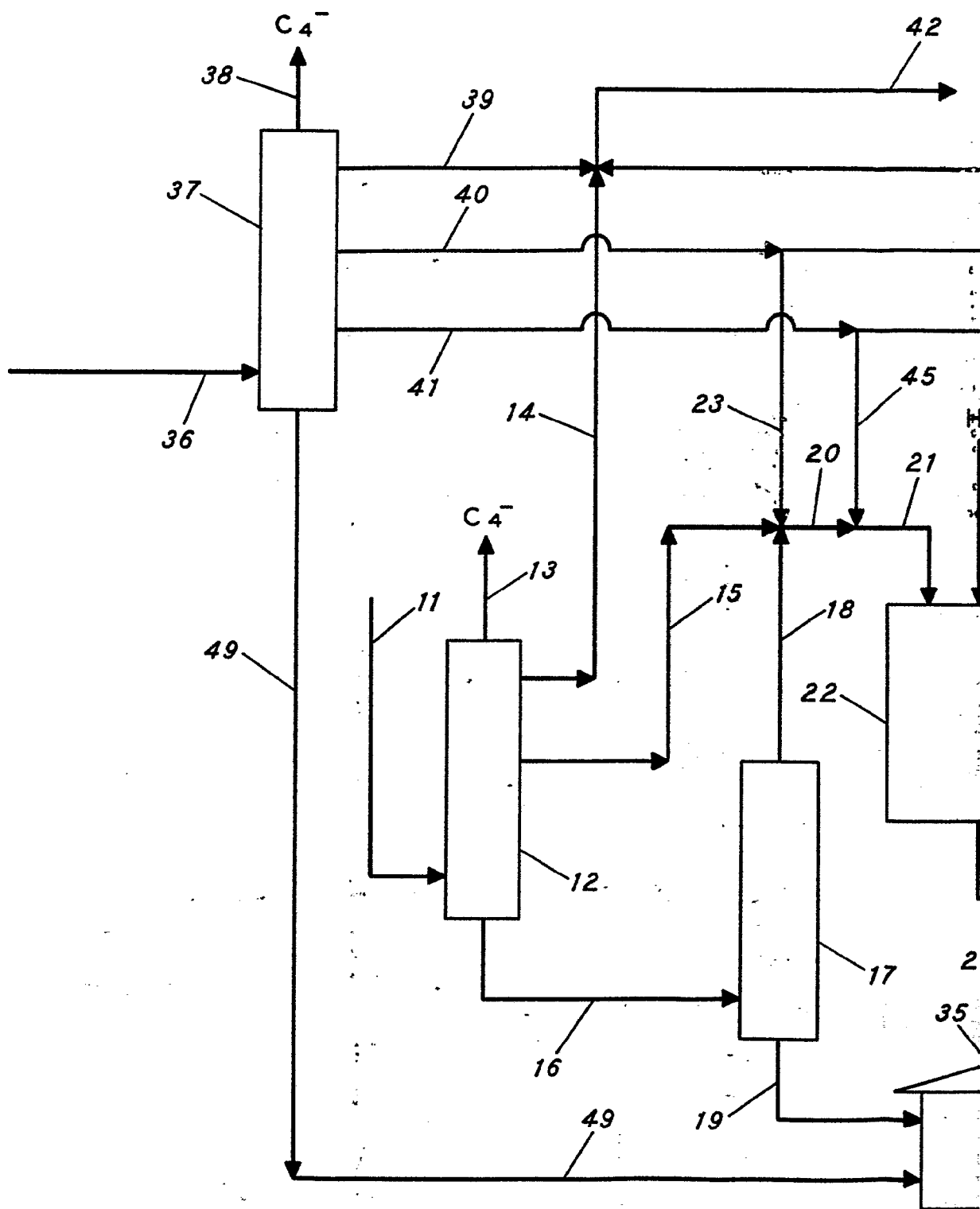


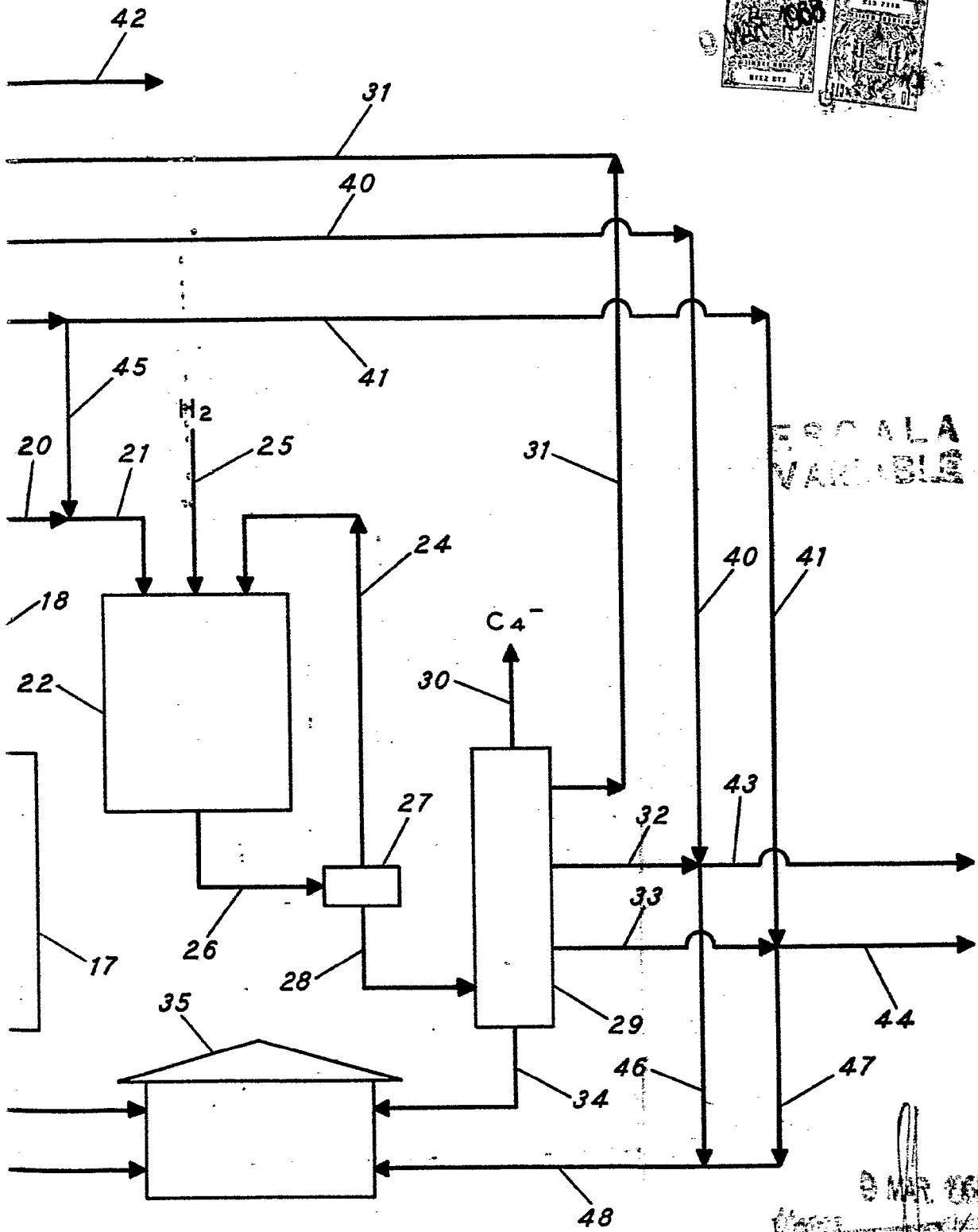
ESCALA VARIABLE



9 APR 1968

W. SCHEER, MODELS  
P. P. F. ...





ESCALA VARIABLE

9 MAR 1968  
J. GÓMEZ TRODEI  
P. P. RIVERA