

407701

P.- 52.371

Case - 1502



F.C. 28 - XII - 74

Int. Cl.: C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois, Estados
Unidos de América.

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

14.11.72.

- 1 -

407701



5 La invención que se describe en esta memoria es adaptable a un procedimiento para la con versión de materiales de carga de tipo hidrocarbona do que contienen asfaltenos en productos hidrocarbo nados que hierven a temperatura inferior. Más espe cíficamente, la presente invención está orientada a un procedimiento de combinación para convertir con tinuamente productos de colas de columna atmosférica o de vacío, residuo de petróleo crudo, petróleos cru
10 dos reducidos, extractos de alquitrán de hulla, acei tes crudos extraídos de arenas de alquitrán y aceites similares, a todos los cuales se hace referencia co múnmente en la técnica de refino del petróleo como "aceites negros".

15 Estos aceites negros contienen com puestos sulfurados de alto peso molecular en cantida des excesivamente grandes y, además, cantidades exce sivas de compuestos nitrogenados, complejos organome tállicos de alto peso molecular que comprenden princi
20 palmente níquel y vanadio, y material asfáltico. Ge neralmente se encuentra que el material asfáltico está complejoado, o enlazado con azufre y, en cierta propor ción, con los compuestos organometállicos. Existen dis ponibilidades abundantes de tales materiales hidrocarb
25 onados, la mayoría de las cuales tienen una densidad

14.11.72

407701



relativa a 15,6°C. mayor de aproximadamente 0,93; una cantidad apreciable tiene una densidad relativa mayor de aproximadamente 1,0. Los aceites negros se caracterizan generalmente por un intervalo de ebullición que indica que el 10% VL (% en volumen de líquido), y generalmente más, tiene un punto de ebullición normal superior a una temperatura de aproximadamente 566°C.

El procedimiento de combinación de la presente invención está orientado particularmente a la conversión de aceites negros en productos hidrocarbonados destilables. Ejemplos específicos de los aceites negros, ilustrativos de aquellos a los que es especialmente aplicable la presente invención, incluyen un producto de colas de columna de vacío que tiene una densidad relativa de 1,021, que contienen 4,05% en peso de S, y 23,7% en peso de asfaltos; y un residuo de vacío que tiene una densidad relativa de 1,009 que contiene 3,0% en peso de S, 4300 partes por millón de nitrógeno y que tiene una temperatura de destilación del 20,0% VL de 568°C. La presente invención permite, por primera vez, la conversión de la mayoría de tal material. Esto contrasta con la experiencia de los refinadores hasta la fecha en el tratamiento de este material. Así, un pro-

14.11.72

407701

21



cedimiento en lecho fijo típico de la técnica anterior no podría manipular tales aceites que contienen asfaltenos sin una rápida degradación de su rendimiento.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento más eficaz para la conversión hidrogenante de materias pesadas de tipo hidrocarbonado que contienen asfaltenos.

10 Otro objeto es convertir asfaltenos insolubles en hidrocarburos en productos normalmente líquidos que hierven a temperatura inferior, solubles en hidrocarburos.

15 Un objeto específico es efectuar la descontaminación continua de aceites negros asfálticos proporcionando un procedimiento de combinación que utiliza un catalizador sólido sin soporte con desactivación mínima del catalizador.

20 De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de un material de carga de tipo hidrocarbonado que contiene asfaltenos, que comprende las etapas de:

25 (a) introducir una corriente de recirculación, obtenida como se describe más adelante en esta memoria y que comprende una mezcla pobre en disolvente de sulfuro de vanadio no estequiométrico y asfaltenos retirada de una zona de extracción con disolvente, e hi-

14.11.72



drógeno, en una zona de conversión;

(b) hacer reaccionar en dicha zona dicha corriente con hidrógeno en condiciones seleccionadas para convertir los asfaltenos en hidrocarburos que hierven a temperatura más baja;

(c) separar una corriente que contiene hidrógeno del efluente de la zona de conversión;

(d) introducir la porción normalmente líquida remanente de dicho efluente que incluye dicho sulfuro de vanadio en dicha zona de extracción con disolvente, y desasfaltar en ella dicha porción líquida para proporcionar una fase normalmente líquida rica en disolvente que se retira del procedimiento y una mezcla pobre en disolvente que comprende sulfuro de vanadio no estequiométrico y asfaltenos como dicha corriente de recirculación; y

(e) introducir dicha carga de tipo hidrocarbonado que contiene asfaltenos en el sistema circulante por mezclado de la misma con al menos una de las corrientes seleccionadas entre

(1) dicha corriente de recirculación de la etapa (a), y

(2) dicha porción normalmente líquida del efluente de la zona de conversión.

En una realización, entra alimentación de

407701



nueva aportación en el reactor, se desasfalta el líquido efluente del reactor, y la fracción pobre en disolvente producida en el desasfaltado se recircula al reactor.

5 En otra realización, la alimentación al procedimiento se desasfalta primeramente, luego se carga al reactor la fracción asfáltica pobre en disolvente, y el líquido efluente del reactor se recircula al desasfaltador.

10 Otras realizaciones se refieren principalmente a condiciones operativas y a los disolventes seleccionados utilizados en la zona de extracción con disolvente.

15 El concepto básico que implica el uso de sulfuro de vanadio no estequiométrico sin soporte como agente catalítico para la conversión de aceites negros de tipo hidrocarbonado que contienen asfaltenos, se encuentra en la Patente de los EE.UU. Núm. 3.558.474 de los mismos autores (Clase 268-108). Como se indica en la parte doctrinal de esta patente, el sulfuro de vanadio no estequiométrico exhibe un grado desusado de actividad con respecto a la conversión de los asfaltenos, al propio tiempo que elimina una cantidad importante de los compuestos sulfurados y nitrogenados. Esta patente no mencionaba el desasfaltado con disolvente.

25 Los ejemplos dados en la Patente de los

14.11.72

407701



recta del líquido del SIC como la recirculación del catalizador recuperado de este líquido por métodos convencionales. En todos los casos, la actividad del catalizador disminuyó con la reutilización.

5 Esto era un fenómeno que producía confusión. El precursor del catalizador se descomponía en un sulfuro de vanadio no estequiométrico. Este catalizador se comportaba satisfactoriamente la primera vez en el reactor, pero su actividad disminuía
10 con la reutilización. El análisis químico del catalizador indicaba que no había cambio alguno en la composición. Por lo demás, todas las condiciones del procedimiento permanecían constantes durante los ensayos.

15 Se postuló que, quizás, algún cambio en la forma física del catalizador podría ser la causa de la pérdida de actividad. El análisis microscópico del catalizador recirculado confirmó que era éste el problema. El catalizador, como consecuencia de la re-
20 circulación, se aglomeraba en partículas cada vez mayores. Parecía producirse también una acumulación de materiales carbonosos sobre el catalizador. Estos factores reducían aparentemente la superficie específica efectiva del catalizador, lo cual redundaba consiguientemente en una disminución del rendimiento del reactor.
25

14.11.72

407701



Al parecer, se requiere una dispersión casi coloidal de catalizador para la conversión eficaz de los aceites negros. Desafortunadamente, los métodos convencionales de obtención de dispersiones coloidales de catalizador en un aceite negro no eran utilizables en este procedimiento. La simple agitación física del catalizador en el aceite dejaba las partículas aglomeradas prácticamente sin alteración alguna de tamaño. Otros medios mecánicos para la obtención de una tal dispersión coloidal habrían sido prohibitivamente costosos de adquirir y de hacer funcionar, especialmente a escala industrial.

Simultáneamente, se llevaron a cabo intentos para separar el material carbonoso del catalizador. El lavado del catalizador con un "aceite blanco" tuvo escaso efecto sobre el material carbonoso.

Se efectuó finalmente un descubrimiento importante. Parecía ser que los asfaltenos no sólo eliminaban algo del material carbonoso, sino que dichos asfaltenos actuaban también como material de soporte para el catalizador. Sorprendentemente, los asfaltenos absorben o adsorben catalizador, aumentando así notablemente su superficie específica. Además, los asfaltenos actúan como disolventes razonablemente satisfactorios para el material carbonoso observado sobre el

14.11.72

407701



catalizador. No se sabe exactamente por qué los asfaltenos son tan beneficiosos para la recirculación del catalizador, pero los autores de la presente invención han comprobado que las mejoras son reales.

5 Así es posible ahora conducir un procedimiento en fase de suspensión para la conversión de aceites negros de una manera económica si se trabaja en una zona de desasfaltado en combinación con el procedimiento en fase de suspensión.

10 La zona de desasfaltado puede estar situada "aguas arriba" o "aguas abajo" del reactor en fase de suspensión dependiendo del material de alimentación y de las variables de trabajo. Los términos "aguas arriba" y "aguas abajo" se utilizan un tanto
15 inexactamente, dado que para el catalizador existe siempre un flujo desde el reactor en fase de suspensión al desasfaltador y de éste al reactor en fase de suspensión.

20 En una realización, el procedimiento de desasfaltado se efectúa aguas arriba del procedimiento en fase de suspensión. La alimentación al reactor en fase de suspensión está constituida por la fracción rica en asfaltenos, pobre en disolvente, procedente del desasfaltador. El producto líquido efluente
25 del reactor en fase de suspensión se hace volver des-

407701



5 pués a la entrada del desasfaltador. Este esquema
de flujo da como resultado un reactor en fase de sus-
pensión de tamaño mínimo, aunque esto se vé un tanto
contrarrestado por un aumento de tamaño en el desas-
faltador que manipula tanto la alimentación de nue-
va aportación como el producto líquido efluente del
reactor en fase de suspensión. Este flujo es prefe-
rido siempre que el material de carga al procedimien-
to sea susceptible de tal tratamiento. Desafortunada-
10 mente, algunos crudos, tales como crudos de Venezuela,
contienen cantidades tan grandes de metales y mate-
rias asfálticas que las operaciones convencionales
de desasfaltado dan como resultado un producto que es
todavía inadecuado para su tratamiento ulterior en uni-
15 dades convencionales.

Las unidades convencionales de lecho
fijo, p. ej., las unidades de desulfuración, pueden
tolerar hasta aproximadamente 50 partes por millón, y
en algunos casos quizás aún más, de metales o de vana-
20 dio en la alimentación. Si la alimentación contiene
más metales que esta proporción, no se la puede tratar
directamente en el lecho fijo del catalizador de desul-
furación. El desasfaltado elimina aproximadamente los
dos tercios de los metales, por lo que los aceites negros
25 que contengan hasta aproximadamente 150 partes por millón

14.11.72

407701



de metales se pueden desasfaltar para producir una fracción exenta de asfalto susceptible de tratamiento ulterior.

5 El desasfaltado aislado dará como resultado pérdidas importantes de producto líquido, dado que la mayoría de los procedimientos de desasfaltado eliminan casi un volumen de aceite pesado por cada volumen de asfalto eliminado. La presente invención, con la zona de desasfaltado aguas arriba del reactor, permite la producción de un aceite exento de asfaltenos con contenido bajo de metales, con un rendimiento aproximado de 100% VL. Además, debido a la acción que poseen los asfaltenos recirculados de "robar" metales de la carga de nueva aportación, la zona de desasfaltado puede separar hasta las tres cuartas partes de los metales contenidos en la alimentación, en lugar de las dos terceras partes, como indica la experiencia en las unidades convencionales.

10

15

20 Si la alimentación de aceite negro contiene niveles muy elevados de metal, ni el desasfaltado convencional ni el desasfaltado seguido por el tratamiento en fase de suspensión de la fracción asfáltica producen un aceite con contenido tolerable de metales. Para estos casos, es necesario hacer pasar

25

14.11.72

407701



Así pues, la práctica de la presente invención con la zona de desasfaltado aguas arriba del reactor en fase de suspensión es todavía posible en algunos casos en que el desasfaltado por sí sólo no daría resultado. El material asfáltico recirculado procedente del reactor en fase de papilla actúa, en algunos casos, como "ladrón" eliminando una parte de los metales del aceite crudo que, de lo contrario, permanecerían en la fracción rica en disolvente procedente de la zona de desasfaltado.

Para la manipulación de crudos de contenido muy alto de metales, o para obtener un producto con el contenido mínimo de metales, se prefiere trabajar con el reactor en fase de suspensión situada aguas arriba de la zona de desasfaltado para una mejor eliminación de los metales. Así, la fracción cruda al procedimiento se hará pasar primeramente al reactor en fase de suspensión y luego a una zona de desasfaltado. La fase de producto rica en disolvente procedente de la etapa de desasfaltado tendrá un contenido muy bajo de vanadio y se puede tratar sin dificultad en las unidades de lecho fijo convencionales. La práctica de la presente invención es todavía necesaria porque el catalizador ha de ser reutilizado. El desasfaltado de la corriente efluente del reactor

14.11.72



en fase de suspensión asegura que existirá una dispersión fina de catalizador en la fase de asfalto procedente del desasfaltador. Esta fase de asfalto se recircula después a la entrada del reactor en fase de suspensión.

5

Una ventaja económica adicional de este procedimiento particular en fase de suspensión consiste en convertir los metales presentes en el aceite en un catalizador.

10

Si se utilizasen otros metales como catalizador, tales como por ejemplo Mo, y si no fuese posible convertir los metales del aceite en catalizador, entonces una gran proporción de las colas del desasfaltador tendría que ser desviada continuamente a una gran unidad de regeneración del catalizador.

15

Esta unidad de regeneración del catalizador estaría constituida por una gran instalación inorgánica de afinado de metales, de elevado coste, en la que primeramente tendría que separarse el aceite residual del catalizador por disolución y después tendría que liberarse el catalizador de Ni, Fe y V, seguido por una regeneración.

20

En la práctica de la presente invención no es ya necesario ni deseable conseguir un 100% de conversión por paso de los asfaltos.

25

14.11.72

407701



Debido a que se recirculan los asfal-
tenos, es posible ahora establecer una menor conversi3n
por paso y alcanzar todav3a, sin embargo, casi un 100%
de conversi3n de los asfaltenos que entran en el sis-
tema.

5

Aun cuando es posible un trabajo para con-
seguir casi un 100% de conversi3n por paso, y se consi-
gui3 pr3cticamente sobre una base de un solo paso en
la Patente de los Estados Unidos N3m.. 3.558.474, ello
debe evitarse en la pr3ctica de la presente invenci3n.
Una conversi3n de 15 a 85% por paso de los asfaltenos
asegura que habr3 suficiente material asf3ltico en la
corriente efluente en fase de suspensi3n para mantener
la actividad del catalizador, y evita tambi3n la recir-
culaci3n de cantidades excesivas de material asfalt3ni-
co. El grado exacto de conversi3n por paso deseable en
cualquier instalaci3n dada depender3 de las caracter3s-
ticas del aceite negro que se est3 tratando y de la efi-
ciencia y tipo de unidad de desasfaltado utilizada.

10

15

20

La sinceridad obliga a reconocer el he-
cho de que la t3cnica anterior est3 plagada de una gran
diversidad de t3cnicas para efectuar el desasfaltado
con disolvente de materiales de carga de tipo hidrocar-
bonado que contengan asfaltenos. Por razones de brevedad,
no se har3 intento alguno en esta memoria de expo-

25

14.11.72



ner exhaustivamente la técnica del desasfaltado con disolventes.

5 Los disolventes líquidos de desasfaltado adecuados incluyen hidrocarburos licuados normalmente gaseosos tales como propano, n-butano, isobutano, o mezclas de los mismos, así como etano, etileno, propano, propileno, n-butileno, isobutileno, pentano, isopentano, y mezclas de los mismos.

10 Una operación particularmente preferida de desasfaltado con disolventes utiliza butano o pentano, con una proporción de disolvente a aceite de aproximadamente 4 a 1, y a una temperatura de aproximadamente 5 ó 6°C por debajo de la temperatura crítica del disolvente.

15 La concentración de sulfuro de vanadio no estequiométrico en la carga al reactor es preferiblemente al menos aproximadamente de 0,5% en peso, calculada sobre la base de vanadio elemental. El empleo de menos catalizador da como resultado una conversión por paso de asfaltenos muy baja. Concentraciones excesivas no parecen mejorar los resultados globales, ni siquiera con materiales de carga extremadamente contaminados que exhiban un contenido de asfaltenos muy alto. Por tanto, el límite superior del sulfuro de vanadio es aproximadamente de 25% en peso.

20

25

40770



La suspensión coloidal de catalizador y material de carga se mezcla con al menos aproximadamente 350 vol/vol, volúmenes de hidrógeno a 15°C y 1 atm, por volumen de material de carga a 15°C. El

5 trabajo con una circulación de hidrógeno menor que ésta da resultados muy deficientes. En el trabajo preferido de flujo ascendente del procedimiento en fase de suspensión, el hidrógeno borbotea a través de una

10 fase líquida continua. Debido a la presencia de una fase líquida continua, podría pensarse que sólo la presión parcial de hidrógeno en la zona de reacción fuese importante, pero ello no es cierto. La transferencia de hidrógeno al líquido está limitada en cierto grado por difusión. Así, parece ser necesaria una

25 cierta cantidad mínima de hidrógeno que borbotee a través de la suspensión líquida. El trabajo con una cantidad de circulación de hidrógeno menor que el mínimo arriba indicado da resultados excesivamente malos. Se prefiere el trabajo con 1000-2000 vol/vol, y aproximadamente 1300 vol/vol parece ser el óptimo a las

20 presiones actualmente empleadas. El empleo de una cantidad de hidrógeno mayor que 2000 vol/vol no es perjudicial, pero no parece mejorar la realización del procedimiento. Los costes de compresión llegan a ser excesivos con caudales de circulación de hidrógeno que sean

25

14.11.72



superiores a 10.000 vol/vol, por lo que 10,000 vol/vol es un límite superior práctico para la circulación de hidrógeno.

5 La presión en la zona de reacción puede estar comprendida entre aproximadamente 25 y 500 atmósferas. Presiones más altas tienden a favorecer las reacciones de hidrogenación que tienen lugar. Las presiones más altas reducen también en cierto grado los costos de capital y de trabajo de los compresores de hidrógeno de recirculación utilizados frecuentemente en el procedimiento. Desafortunadamente, las presiones más altas requieren un recipiente de reacción de construcción más robusta.

15 Como las reacciones que tienen lugar son principalmente exotérmicas, la temperatura de la corriente efluente de la zona de reacción será considerablemente más alta que la temperatura de entrada. Por otra parte, se necesita una temperatura mínima de aproximadamente 300 a 400°C para que se produzca reacción. Deberían evitarse temperaturas de entrada que excedan de 435°C, debido a que las temperaturas más altas favorecen la deshidrogenación, en lugar de la hidrogenación. Por ejemplo, calentando simplemente el ciclohexano a 350°C se produce benceno e hidrógeno, incluso aunque no esté presente catalizador alguno. Temperaturas más altas

407701

21



5 aumentarán generalmente la velocidad de reacción, pero esto se ve contrarrestado por un desplazamiento desfavorable del equilibrio. Por las mismas razones, el tiempo de permanencia en la zona de reacción, y la temperatura de entrada deberían ser tales que la temperatura de salida no sea mayor de aproximadamente 500°C. Aunque se obtienen resultados adecuados a una temperatura de reacción máxima de 500°C, un modo de trabajo preferido limita la temperatura de reacción máxima a aproximadamente 450°C.

10 Aun cuando el presente procedimiento se puede efectuar en una zona de reacción alargada, introduciéndose la suspensión y el hidrógeno por la parte superior de aquélla, y retirándose la corriente efluente por una parte inferior, se prefiere un sistema de flujo ascendente. Una ventaja principal reside en el hecho de que la porción extremadamente pesada del material de carga, en particular aquella porción que tiene un punto de ebullición normal superior a aproximadamente 566°C, tiene un tiempo de permanencia apreciablemente mayor en la zona de reacción, lo cual facilita la conversión de esta fracción pesada de la carga.

25 La corriente efluente del reactor en fase de suspensión, que incluye el catalizador de sul-

14.11.72

furo de vanadio y asfaltenos que no han reaccionado, se introduce en un sistema de separación adecuado del que se recupera una fase gaseosa rica en hidrógeno, preferiblemente para su recirculación a la alimentación al reactor en fase de suspensión. El sistema de separación de hidrógeno no se considera como característica esencial del presente procedimiento de combinación. Puede estar constituido por uno o más recipientes de los que se puedan recuperar por separado hidrógeno y otras corrientes normalmente gaseosas. La porción normalmente líquida de la corriente efluente de producto, que incluye también el catalizador de sulfuro de vanadio y asfaltenos que no han reaccionado, se introduce preferiblemente en la porción superior de una zona de desasfaltado con disolvente, en la que se pone en contacto en contracorriente con un disolvente selectivo adecuado que se introduce por la porción inferior de aquélla. La zona de desasfaltado con disolvente puede tratar también la corriente total de alimentación al procedimiento. Así, la alimentación al desasfaltador puede estar constituida por alimentación de nueva aportación y por corriente efluente líquida del reactor en fase de suspensión.

La zona de desasfaltado con disolvente

407701



trabajará a una temperatura de aproximadamente 10 a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 35° a 180°C, y la presión estará comprendida entre aproximadamente 5 y 75 atm, preferiblemente entre 15 y 40 atm.

5 Las condiciones exactas de trabajo dependerán en general de las características físicas de la alimentación al desasfaltador, así como del disolvente que se seleccione. En general, la temperatura y la presión se seleccionan para que la operación de desasfaltado

10 tenga lugar en fase líquida, y para asegurar que la totalidad de las partículas de catalizador se separan en la fase pesada pobre en disolvente. Los disolventes adecuados incluyen etano, metano, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, neo-pentano, hexano,

15 isohexano, heptano, e hidrocarburos similares. Análogamente, el disolvente puede ser una fracción de nafta normalmente líquida que contenga hidrocarburos que tienen desde aproximadamente 5 a aproximadamente 14 átomos de carbono por molécula, y preferiblemente

20 una fracción de nafta que tenga un punto de ebullición final inferior a aproximadamente 95°C.

La fase normalmente líquida rica en disolvente se introduce en un sistema adecuado de recuperación de disolvente, cuyos diseños y técnicas de

25 trabajo se describen detalladamente en la técnica an-



terior. Análogamente, la fase asfáltica pobre en disolvente se introduce en el reactor en fase de suspensión. Esto se aplica tanto si la zona de desasfaltado está situada "aguas arriba" del reactor en fase de suspensión como si está situada "aguas abajo" del mismo. La conversión del aceite negro parece verse afectada favorablemente cuando se lleva a cabo en presencia de sulfuro de hidrógeno. Por tanto, está dentro del alcance de la presente invención incluir aproximadamente 2,5 a 25,0% en moles de sulfuro de hidrógeno en el hidrógeno que entra en el reactor en fase de suspensión.

En el dibujo que se adjunta se presenta una realización por medio de un diagrama de flujo simplificado que ilustra la práctica de la presente invención con la zona de desasfaltado "aguas abajo" del reactor en fase de suspensión.

El material de carga que llega por la tubería 1 se mezcla con hidrógeno de recirculación procedente de la tubería 2 e hidrógeno de reposición procedente de la tubería 3. El catalizador de sulfuro de vanadio no estequiométrico, mezclado con asfaltenos, se introduce por las tuberías 4 y 1 en la porción inferior de la zona de reacción 5. La corriente efluente de producto total, que incluye el catalizador de sulfuro

407701



5 de vanadio y los asfaltenos que no hayan reaccionado, se retira del reactor 5 por la tubería 6, y se introduce en un sistema adecuado de separación de hidrógeno, 7. El sistema de separación de hidrógeno 7 puede ser un sistema de separación constituido por varios recipientes en el que se separa hidrógeno por la tubería 2 para su recirculación, mientras que se pueden retirar del procedimiento otros componentes gaseosos.

10 La corriente efluente del reactor normalmente líquida, por ejemplo, hexano e hidrocarburos más pesados, con inclusión del catalizador de sulfuro de vanadio y los asfaltenos que no hayan reaccionado, se retira de la zona 7 de separación de hidrógeno por la tubería 8 y se introduce por ella en la parte superior de la zona de desasfaltado 9.

15 Un disolvente selectivo adecuado, por ejemplo n-butano, se introduce en una porción inferior del desasfaltador 9 por la tubería 10. Se puede añadir a la tubería 10 disolvente de reposición por vía de la tubería 11. El material normalmente líquido rico en disolvente que se retira de la porción superior del desasfaltador 9 por la tubería 12 se introduce en el sistema 13 de recuperación de disolvente, donde se recupera disolvente y se recircula por la tubería 10.

20 El producto efluente normalmente líquido se retira del

25

14.11.72

407701

21 NOV 1972



procedimiento por la tubería 14. El catalizador de sulfuro de vanadio precipitado y los asfaltencos que no hayan reaccionado se retiran del desasfaltador 9 por la tubería 4 y se recirculan para combinarse con el material de carga y el hidrógeno. Como la mayoría de los materiales de carga de aceite negro contienen cantidades importantes de metales, principalmente níquel y vanadio que se encuentran en forma de porfirinas metálicas, se retira preferiblemente una corriente de dragado por la tubería 15, y se envía a una unidad adecuada de recuperación de metales. Esta técnica impide una acumulación indebida de metales en el interior del sistema.

El material de carga de tipo hidrocarbonado utilizada en estos ejemplos fue un producto de colas de columna de vacío que tenía una densidad relativa de 1,028, un punto de ebullición inicial de 286°C, una temperatura de destilación del 10,0% VL de 514°C, y una temperatura de destilación del 24,0% VL de 566°C. El material de carga contenía 13,3% en peso de asfaltenos, 4,88% en peso de azufre, 0,48% en peso de nitrógeno, 400 partes por millón de vanadio y 70 partes por millón de níquel, estando presente este último en forma de porfirinas organometálicas.

14.11.72

407701



EJEMPLO I

En este ejemplo, 200 gramos por hora de material de carga se mezclaron con 0,535 m³/h de hidrógeno, medidos a 15°C y 1 atm, o aproximadamente 2.680 vol/vol. En el gas de recirculación estaban presentes 17,0% en moles de sulfuro de hidrógeno. La presión en la zona de reacción era de 205 atm, y la temperatura máxima de la zona de reacción fue de 443°C. La porción normalmente líquida de la corriente efluente de producto se desasfaltó con propano a una temperatura de 67°C, y a una presión suficiente para mantener el trabajo en fase líquida.

Se utilizó aproximadamente 3,2% en peso de catalizador para convertir un petróleo crudo reducido que tenía una densidad relativa de 1,008. El crudo contenía 10,53% en peso de asfaltenos, 2,80% en peso de azufre y 578 partes por millón de metales. El catalizador de sulfuro de vanadio se trató para eliminar la totalidad del material soluble en benceno y los asfaltenos, y el catalizador exento de asfaltenos se volvió a utilizar dos veces más. Los resultados se dan en la Tabla I:

14.11.72



TABLA I:

Tratamiento de Crudo Reducido - Propiedades de Producto

	<u>Experi-</u> <u>mento Núm.</u>	<u>Densidad</u> <u>Relativa</u>	<u>% en peso de</u> <u>Asfaltenos</u>	<u>% en Peso</u> <u>de Azufre</u>
5	1	0,937	0,19	0,95
	2	0,948	2,01	1,49
	3	0,955	2,40	1,81

10 La desactivación del catalizador es claramente evidente. Por el experimento Núm 3, la densidad relativa había aumentado a 0,955, los asfaltanos residuales habían aumentado a 2,40% en peso, y quedaba en el producto 1,81% en peso de S.

15 El material de carga se cambió luego al producto de colas de columna de vacío previamente descrito. El catalizador de sulfuro de vanadio, 7,9% en peso, se reutilizó cuatro veces más después de la eliminación del material soluble en benceno y de los asfaltanos residuales. En la Tabla II siguiente, se presentan los resultados de los tres últimos experimentos de reutilización:

20

407701



TABLA II

Tratamiento de Fondos de Vacío - Propiedades del Producto

<u>Experimen</u> <u>to Núm.</u>	<u>Densidad</u> <u>Relativa</u>	<u>% en Peso de</u> <u>Asfaltenos</u>	<u>% en Peso de</u> <u>Azufre</u>
5	4	0,947	1,74
	5	0,942	1,74
	6	0,937	1,70

La desactivación del catalizador es particularmente apre-
ciable con respecto a la concentración residual de asfal-
tenos; con catalizador de nueva aportación, se convirtió
más del 99% de los asfaltenos vírgenes existentes origi-
nalmente, mientras que las cifras anteriores indican
aproximadamente 87% de conversión de los asfaltenos.

15 EJEMPLO II

Para la serie siguiente de experimentos,
la concentración de catalizador se redujo hasta dejarla
comprendida entre 2,8 y 3,5% en peso, calculada como va-
nadio elemental, y la temperatura se rebajó a aproxima-
damente 425 a 430°C. El único cambio de trabajo adicio-
nal estaba de acuerdo con el procedimiento de la presen-
te invención en el que el sulfuro de vanadio catalítico
se recirculó inmediatamente del desasfaltador con los
asfaltanos que no habían reaccionado.

25 El catalizador de sulfuro de vanadio se



reutilizó dos veces; la concentración de catalizador en el experimento inicial (7) era de 3,5% en peso, y en los dos experimentos de reutilización (8) y (9), de 2,8% en peso. Los resultados se presentan en la
5 Tabla III siguiente:

TABLA III

Tratamiento de Colas de Vacío - Propiedades del Producto

<u>Experimen-</u> <u>to Núm.</u>	<u>Densidad</u> <u>Relativa</u>	<u>% en Peso de</u> <u>Asfaltenos</u>	<u>% en Peso de</u> <u>Azufre</u>
7	0,958	0,05	2,07
8	0,940	0,17	2,48
9	0,940	0,09	2,12

15 Estos resultados indican claramente las ventajas conseguidas mediante la utilización del presente procedimiento de combinación, y dichas ventajas son totalmente inesperadas teniendo en cuenta el hecho de que la
20 concentración de catalizador se había rebajado desde 7,9 a 2,8% en peso.

En este ejemplo, el esquema de flujo del procedimiento se ha modificado de acuerdo con otra realización de la presente invención.

25 El material de carga se desasfalta primeramente, y la fracción asfáltica pobre en disolvente

407701

21 1045572



se envía sola a la zona de conversión.

La corriente efluente de la zona de conversión se envía a un sistema de separación de hidrógeno. El producto efluente normalmente líquido se recircula después a la entrada de la zona de desasfaltado que trata el material de carga. Así, la zona de desasfaltado desasfalta tanto el material de carga como el líquido efluente del reactor. Los asfaltenos convertidos en la zona de conversión se recuperan como producto en la fase rica en disolvente recuperada del desasfaltador.

EJEMPLO III

El material de carga, un producto de colas de columna de vacío como se ha descrito previamente, se mezcla con asfaltenos que no han reaccionado y con sulfuro de vanadio no estequiométrico, y se somete a desasfaltado con n-butano a una temperatura de aproximadamente 70°C, y a una presión suficiente para mantener el trabajo en fase líquida. Aproximadamente 70% VL del material de carga original se retira en una fase rica en disolvente y se introduce en un sistema adecuado de recuperación de disolvente. Los constituyentes de aceite pesado remanentes, los asfaltenos precipitados y el sulfuro de

14.11.72



vanadio no estequiométrico, en una cantidad de aproximadamente 3,0% en peso sobre una base de vanadio elemental, se introducen en la porción inferior de una zona de reacción que se mantiene a una temperatura máxima de aproximadamente 425°C y a una presión de aproximadamente 205 atm. La carga se mezcla con un gas rico en hidrógeno para proporcionar aproximadamente 3000 vol/vol. Este gas contiene aproximadamente 15,0% en moles de H₂S.

A continuación de la separación de la corriente efluente de producto de la reacción, para recuperar el hidrógeno que ha de recircularse a la zona de reacción, el líquido se mezcla con material de carga hidrocarbonado de nueva aportación y se introduce en la zona de desasfaltado con disolvente. Al cabo de aproximadamente 100 horas de trabajo, se retira una corriente de dragado de aproximadamente 10% VL de la corriente efluente líquida del reactor y, después de la eliminación de los productos solubles en hidrocarburos, se envía a un sistema de recuperación de metales.

Los análisis del producto normalmente líquido, es decir, la fase exenta de asfaltenos procedente de la zona de desasfaltado y que incluye los hidrocarburos recuperados de la corriente de dragado

407701

21



cuando procede, indican una recuperación de la actividad inicial del catalizador. Al cabo de aproximadamente cincuenta horas de trabajo, la concentración de asfaltenos residual es aproximadamente 1,25%; a las 5 142 horas, ha descendido a aproximadamente 0,50%; a las 175 horas, la cantidad residual de asfaltenos asciende a aproximadamente 0,25%; y, después de aproximadamente 200 horas, la concentración es aproximadamente de 0,10%.

10 Lo que antecede indica claramente el método por el cual se lleva a cabo la presente invención y las ventajas que pueden alcanzarse mediante la utilización de la misma. El producto líquido de la presente invención está prácticamente exento de asfal- 15 tenos y su contenido de metales se ha reducido mucho, siendo un material de carga ideal para el tratamiento subsiguiente en unidades de hidrodeshulfuración o hidrocraqueo de lecho fijo.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 18 de Octubre de 1.971, bajo los números 190.021 y 190.022 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

14.11.72



REIVINDICACIONES

5 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:

10 1.- Un procedimiento para la conversión de un material de carga hidrocarbonado que contiene asfaltenos, que comprende las etapas de: (a) introducir una corriente de recirculación, obtenida como se describe más adelante y que comprende una mezcla pobre en disolvente de sulfuro de vanadio no estequiométrico y asfaltenos retirada de una zona de extracción con disolvente, e hidrógeno, en una zona de conversión; (b) hacer reaccionar en dicha zona de conversión dicha corriente con hidrógeno en condiciones seleccionadas para convertir los asfaltenos en hidrocarburos que hierven a temperatura inferior; (c) separar una corriente que contiene hidrógeno de la corriente efluente de la zona de conversión; (d) introducir la porción normalmente líquida restante de dicha corriente efluente que incluye dicho sulfuro de vanadio en dicha zona de extracción con disolvente y desasfaltar en ella dicha

15

20

25

14.11.72

me

407701



1972

porción líquida para proporcionar una fase normalmen
te líquida rica en disolvente que se retira del pro-
cedimiento y una mezcla pobre en disolvente que com-
prende sulfuro de vanadio no estequiométrico y asfal-
tenos como dicha corriente de recirculación; y (c)
5 introducir dicha carga de tipo hidrocarbonado que con-
tiene asfaltenos en el sistema de circulación por mez-
clado de la misma con al menos una de las corrientes
seleccionadas entre (1) dicha corriente de recircula-
10 ción de la etapa (a), y (2) dicha porción normalmente
líquida de la corriente efluente de la zona de conver-
sión.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la corriente
15 que contiene hidrógeno de la etapa (c) se recircula
para suministrar al menos una parte de las necesida-
des de hidrógeno en la etapa (a).

3.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la proporción de hidrógeno a
20 hidrocarburo en la zona de conversión es aproximada-
mente de 350 a 10.000, preferiblemente de aproximada-
mente 1.000 a 2.000 volúmenes de hidrógeno a 15°C y 1
atm, por cada volumen de hidrocarburo a 15°C, la pre-
sión en la zona de reacción es aproximadamente de 5 a
25 75 atm, preferiblemente de 15 a 40 atm, y la temperatu-

14.11.72

- 34 -

mE

407701



ra en la zona de reacción es de aproximadamente 300 a 500°C.

5 4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sulfuro de vanadio no estequiométrico, calculado como vanadio elemental, es aproximadamente de 0,5 a 25% en peso de la corriente normalmente líquida que entra en la zona de conversión.

10 5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la corriente normalmente gaseosa que entra en la zona de conversión contiene aproximadamente de 2,5 a 25% en moles de H₂S.

15 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente es un hidrocarburo ligero que contiene de uno a siete átomos de carbono.

7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el disolvente comprende n-butano.

20 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente es una fracción de nafta que contiene hidrocarburos que tienen de 5 a 14 átomos de carbono por molécula.

25 9.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la proporción

14.11.72

- 35 -

mfe

407701

21



en volumen de disolvente a material de carga es aproximadamente de 3:1 a 15:1.

10.- Un procedimiento para la conversión de un material de carga hidrocarbonado que contiene asfaltenos.

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

La presente Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

21 NOV. 1972

Madrid,

P.A.

Alberjo de Elizaburu
Por Poder

14.11.72
JGM/.

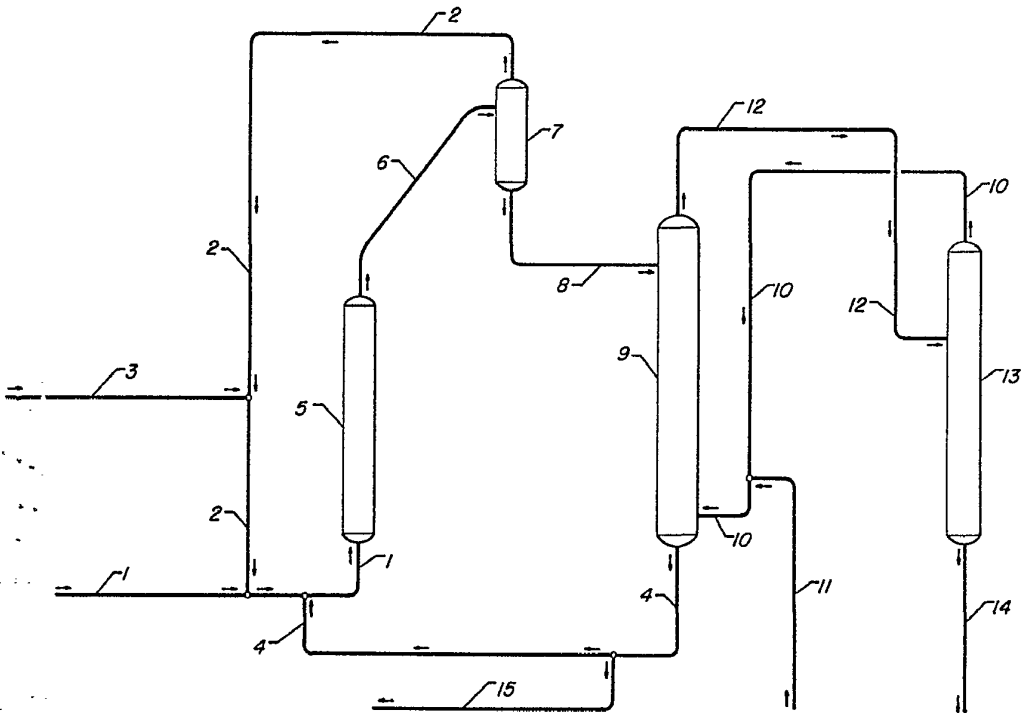
- 36 -

mE

P-52671

407701

21 NOV



Alberto de Elizaburu
Por Poderes

