



413603

Int. Cl.: C01B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la firma PULLMAN INCORPORATED, de nacionalidad jurídica estadounidense, residente en Chicago, Illinois (EE.UU.), 200 South Michigan Avenue - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS Y COMBUSTIBLES LIMPIOS "

El presente invento se refiere a la integración de fraccionamiento catalítico fluido de aceites pesados de hidrocarburo y reforma catalítica de vapor de hidrocarburos ligeros para producir gas de síntesis y combustibles limpios, tales como gas natural sustituido (SNG) y aceites combustible de bajo contenido de azufre.

Debido a la crítica escasez de gas natural y de otros combustibles limpios, se está centrando el interés en medios alternativos para producirlos. Varios procedimientos para producir SNG de hidrocarburos ligeros han sido anunciados y algunos van a entrar

413603 12



en uso comercial. Esto ha dado por resultado una escasez de hidrocarburos ligeros para la producción de SNG.

5 Aceites crudos y fracciones de hidrocarburos pesados están contaminados con compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno, compuestos organometálicos e hidrocarburos carbonosos de alto peso molecular. Estas fracciones contaminadas requieren tratamiento para separar estos contaminantes y en el usual procedimiento refinador tienen que eliminarse antes de las etapas del procedimiento empleadas para fraccionar los hidrocarburos pesados en hidrocarburos ligeros. Por lo tanto, se requiere una multitud de etapas refinadoras para obtener los hidrocarburos ligeros, usados para producir SNG. Una secuencia destinada a producir SNG y aceite combustible de bajo contenido de azufre requiere el uso de una multitud de procesos refinadores incluyendo la hidrofracción, separación de aire, oxidación parcial, desasfaltización de disolvente e hidrodeshulfuración (véase, por ejemplo, "Pipeline and Gas Journal", julio de 1972).

20 El objeto de este invento es procurar una secuencia de elaboración más eficaz y menos costosa para procurar gas de síntesis y combustibles limpios. Otro objeto del invento es integrar la reforma catalítica de vapor con fraccionamiento catalítico para producir eficazmente gas de síntesis y combustibles limpios. Otro objeto del invento es procurar un procedimiento para producir la máxima cantidad de base de alimentación reformadora catalítica de vapor y SNG de aceite crudo entero.

25 Otros objetos y ventajas de las ejecuciones de procedimiento del invento resultarán aparentes de la siguiente descripción de los ejemplos y dibujos. Ejecuciones preferidas del invento se describen por los dibujos, en que:

30 La figura 1, es un diagrama esquemático, exponiendo la amplia

413603

121



combinación de una unidad fraccionadora de aceite pesado, que produce hidrocarburo ligero y de vapor y éstos se hacen reaccionar en una unidad reformadora catalítica de vapor para producir gas de síntesis;

5 La figura 2, que se compone de la figura 2A y de la figura 2B, es un diagrama esquemático de un procedimiento integrado para producir la cantidad máxima de sustitutivo de gas natural combinando fraccionamiento de aceite pesado con reforma de vapor y otras etapas de procedimiento, destinadas a elevar al máximo la producción de SNG; y

10 La figura 3, es un diagrama esquemático de un procedimiento integrado, en que aceite crudo es separado y tratado por fraccionamiento de aceite pesado, destilación al vacío, desulfurización y etapas de preparación de sustitutivo de gas natural, para producir gas natural sustitutivo, así como aceite combustible de bajo contenido de azufre.

15 En la ejecución preferida primera del invento, se integran el fraccionamiento catalítico fluido y la reforma catalítica de vapor para producir gas de síntesis.

20 La base de alimentación de hidrocarburo a la unidad fraccionadora catalítica puede ser aceite crudo, un petróleo rematado o una fracción de hidrocarburo pesado, derivada de una etapa refinadora de petróleo, tal como contra-fractura, desasfaltización de disolvente, hidrodeshulfurización, coquización retardada, coquización fluida o de otras fuentes de hidrocarburo, tales como aceite de carbón o de pizarra. La unidad catalítica fraccionadora comprende una zona de reacción y una zona de regeneración de catalizador, y el catalizador se hace circular entre las dos zonas. De acuerdo con el presente invento, se emplean severas condiciones de fraccionamiento por las que por lo menos 65% de volumen, preferentemente más de 75% de volumen y más preferentemente de 80 a

25

30

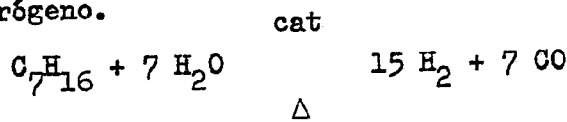


12

413603

100% de la alimentación de fraccionamiento es fraccionada en gas e hidrocarburos ligeros, que hierven en el alcance de ebullición de nafta junto con residuo de coque. La unidad fraccionadora está integrada con un reformador de vapor tratando a estos materiales con hidrógeno, de tal modo que la fracción fraccionada de nafta y materiales ligeros pueden hacerse pasar al reformador catalítico de vapor. Puede procurarse ulterior integración preparando vapor en la zona de regeneración del catalizador de la unidad de fraccionamiento y haciendo pasar este vapor al reformador catalítico de vapor como vapor reactivo. En la reforma de vapor, por cada libra de nafta reformada, se requieren alrededor de 1 a 2 libras de vapor.

La reacción reformadora catalítica de vapor se ilustra por la siguiente reacción idealizada entre el hidrocarburo normalmente líquido, heptano normal y vapor, para producir producto gaseoso conteniendo hidrógeno.



Existe un número de reacciones laterales, y el efluente de reacción incluye dióxido de carbono, metano, vapor sin reaccionar y carbono. La reacción se usa para procurar gas de síntesis, que debe ser empleado en la producción de amoníaco, hidrógeno, metanol, gas reductor o SNG.

La mayoría de los catalizadores reformadores de vapor comprenden níquel sobre un soporte y se desactivan rápidamente por compuestos de azufre y por carbono derivado de materiales insaturados en la alimentación básica. De acuerdo con el presente ^{invento,} se obtiene una alimentación adecuada para reforma catalítica de vapor, para producir gas de síntesis, preferentemente SNG, por fraccionamiento catalítico de hidrocarburos y tratando los materiales fraccionados con

413603

12



hidrógeno.

5 En la segunda ejecución preferida del invento, las unidades del procedimiento están integradas para producir una cantidad máxima de SNG desde una base de alimentación de hidrocarburo de amplio alcance de ebullición, semejante a aceite crudo entero, que contiene azufre y metales. En esta ejecución la alimentación de base es destilada para producir una fracción líquida de nafta virgen, que se hace pasar a una unidad de SNG. Por lo menos la porción principal del producto básico de alimentación rematado, incluyendo el nuevo ciclo, se fracciona para formar gas e hidrocarburo ligero y a continuación de la hidrogenación este material es pasado a la unidad de SNG.

15 En la unidad SNG la tracción de hidrocarburo ligero virgen y la tracción obtenida del fraccionamiento catalítico se reforman con vapor y se tratan ulteriormente para elevar al máximo el SNG. Las unidades SNG comprenden una secuencia de etapas de elaboración incluyendo desulfurización, reforma de vapor, metanación y eliminación de impurezas. Secuencias típicas de elaboración se describen en "Hydrocarbon Processing" abril de 1971, páginas 97, 98 y 99. Esta publicación también da detalle de etapas específicas de elaboración, que pueden ser empleadas, tales como supresión de CO₂ y de H₂S, páginas 96, 117 y 120.

25 En la tercera ejecución preferida del invento, las unidades del procedimiento están integradas para producir, tanto SNG como aceite combustible de bajo contenido de azufre a partir de base de alimentación de hidrocarburo de amplio alcance de ebullición semejante al aceite crudo entero, que contiene azufre y metal. En esta ejecución, la alimentación de base es destilada para procurar una nafta virgen y fracción más ligera, un aceite de gas virgen y una fracción de fondos atmosféricos. La nafta virgen y la fracción más

30

413603

12 MAR 1979



ligera se hacen pasar a la instalación de SNG. El aceite de gas virgen es hidrodesulfurizado y la tracción de fondos atmosféricos es dividida en dos partes. Una parte de los fondos es fraccionada para producir productos básicos de alimentación de SNG y la otra parte es tratada por destilación de vacío y por lo menos en parte por hidrodesulfurización catalítica para producir componentes de aceite combustible. Los varios componentes de aceite combustible entonces son mezclados para producir aceite combustible de bajo contenido de azufre. Se emplean procedimientos convencionales de hidrodesulfurización sobre las varias fracciones para reducir el contenido de azufre. Los adecuados catalizadores de hidrodesulfurización comprenden uno o varios metales de hidrogenación, soportados sobre un material de soporte adecuado. Tales de los metales del grupo VI y del grupo VIII son componentes hidrogenadores preferidos, específicamente óxidos o sulfuros de metal de molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel y hierro. Son materiales de soporte adecuados alúmina, sílice-alúmina, bauxita y kieselguhr.

Haciendo referencia a la figura 1, una fracción de hidrocarburo es introducida por la tubería -10- a una columna -11- de destilación. La fracción puede contener de 0,1 a 8% de peso de azufre y de 1 a 1.000 ppm de compuestos organometálicos, tales como compuestos de vanadio y níquel. El contenido de asfalteno de la fracción pueden alcanzar desde 0,1 a 20% de volumen. Una nafta virgen y fracción más ligera se toma en la parte superior de la línea -12- y la fracción pesada de fondo se elimina por la línea -13-. La fracción de nafta virgen es un remate cortado del producto crudo, teniendo un punto extremo hasta alrededor de 400° F; sin embargo, se entiende que dicha temperatura depende arbitrariamente en parte de las características de la alimentación y en parte de los catalizadores y de las condiciones que deban emplearse

413603



en las operaciones de reforma catalítica de vapor. Esta fracción contendrá compuestos de azufre, pero estará relativamente libre de compuestos organo-metálicos y asfaltenos. Por lo tanto, de acuerdo con el presente invento, mientras que la fracción de nafta virgen y fracción más ligera pueden ser un remate, que hierva hasta a 365º F, la fracción puede tener un punto extremo en el alcance desde alrededor de 200º F hasta alrededor de 450º F. La fracción de fondos de aceite pesado es el resto o residuos de materiales de punto de ebullición más elevado del aceite crudo. Por ejemplo, el residuo puede tener de 10 a 90% de materiales que hiervan por encima de 600º F. La fracción de fondos de aceite pesado, se introduce en una unidad -14- de fraccionamiento de aceite pesado. El catalizador fraccionador particular, utilizado en la unidad -14- de fraccionamiento de aceite pesado no es crítico para el presente invento, pero se prefieren los catalizadores fraccionadores del tipo de ceolita.

La severidad del fraccionamiento es controlada para procurar una conversión del producto básico de alimentación de por lo menos 65% de volumen y preferentemente entre 80 y 100%. Se exponen más abajo, en la tabla I, las condiciones típicas de fraccionamiento.

TABLA I
CONDICIONES CATALITICAS DE FRACCIONAMIENTO

	<u>Amplia</u>	<u>Preferida</u>
25 Temperatura, ºC	454,44 - 648,88	565,55
Presión, libras por pulgada cuadrada de manómetro	10-50	30
Régimen de nuevo ciclo, Vol.% (FF)	0 -100	50
Proporción de catalizador/aceite	3/1-15/1	6/1
30 Espacio velocidad.wt/hr/wt	0.5-1000	200

413603



La unidad -14- fraccionadora de aceite pesado emplea preferen-
temente un reactor elevador -15-. La principal zona de reacción
de la unidad de fraccionamiento es preferentemente una línea ele-
vadora -16-, que es una característica de la unidad fraccionadora
5 elevadora, semejante a la mostrada y descrita en la patente de
EE.UU. nº 3.607.127 expedida el 21 de septiembre de 1971. Se em-
plean catalizadores fraccionadores fluidos convencionales incluyen-
do, por ejemplo, catalizadores amorfos de sílice-alúmina o catali-
zadores del tipo de matriz de tamiz molecular (ceolita) teniendo
10 un tamaño medio de partícula en el alcance de alrededor de 40 has-
ta alrededor de 100 micras. Se prefieren los catalizadores de ceo-
lita. La fracción de fondos de aceite pesado es alimentada por la
línea -13- a la porción del elevador -16- del fondo del reactor
-15- elevador y se mezcla con el catalizador de fraccionamiento,
15 por medio de vapor fluidizador, introducido por la línea -17-. El
elevador deberá tener una proporción de longitud a diámetro en el
alcance de 3/1 a 30/1. En la figura 1 se ilustra un elevador ple-
gado según se describe más completamente en la patente de EE.UU.
nº 3.607.127. De 50 a 95% de la reacción de fraccionamiento tiene
20 lugar en el elevador -16- y el resto del fraccionamiento tiene lu-
gar en la zona -18- de desprendimiento y en la zona -19- despoja-
dora. Los materiales fraccionados, que abandonan el extremo del
elevador plegado, se desprenden del catalizador en la zona -18- y
pasan hacia arriba a través de ciclones (no ilustrados) para recu-
25 peración. Los catalizadores y la base de alimentación no fracciona-
da ocluida, pasan hacia abajo a través de la zona desprendedora al
despojador -19-. El despojador está equipado de adecuados medios
de mamparo y un anillo de vapor -21-, adaptado para despojar
efluente fraccionado ocluido, que pasa hacia arriba mientras que
30 el catalizador pasa hacia abajo a la zona -22 de regeneración. En

413603

12.13



la zona -22- regeneradora el catalizador es puesto en contacto con gas conteniendo oxígeno a temperaturas de regeneración, por lo que el coque, que se encuentra sobre catalizador, es quemado hasta los niveles deseados de coque residual sobre el catalizador regenerado de fraccionamiento. Dentro de la zona -22- regeneradora se encuentran serpentines -23- de vapor, adaptado para separar calor del catalizador. Se introduce agua por la línea -24- en los serpentines de vapor, en que grandes cantidades de vapor son producidas y eliminadas por la línea -25-. Dentro de la zona regeneradora -22- pueden haber una o varias ramas de inmersión -26-. Los productos gaseosos son separados en un ciclon -27- para separar cualesquiera sólidos, permitiendo separar un gas, como gas de lavado por la línea -28-, y los sólidos, para que se retornen por la rama de inmersión -26-. El catalizador regenerado es extraído de la zona regeneradora -22- por adecuados medios de válvula y dispositivos de alimentación (no ilustrados) en una porción de sumidero -29- del reactor elevador -15- para ser reintroducidos en el elevador -16- y combinados con el vapor fluidizador y la tracción de fondos de aceite pesado.

El vapor efluente de la unidad -14- fraccionadora de aceite pesado, es tomada, por la línea -20-, a un fraccionador -30-. En el fraccionador -30-, puede extraerse un corte de aceite pesado de nuevo ciclo por la línea -31-, que se combina con la fracción de fondos de aceite pesado en la línea -13- para ser alimentado a la unidad -14- de fraccionamiento de aceite pesado. El grueso del vapor efluente fraccionado es tomado por arriba por la línea -32-, mientras que una pequeña fracción de fondos puede ser separada por la línea -33-, que últimamente puede ser usada como combustible de la instalación.

Se observará que la separación en el fraccionador -30- es

413603 12



completamente diferente del tipo convencional de fraccionamiento
empleado corriente abajo de un fraccionador típico catalítico de
refinería de petróleo. Los productos son separados en dos fraccio
nes principales en lugar de múltiples fracciones, tales como hi-
5 drocarburos ligeros, gasolina, queroseno y destilados medios. Es
to es a causa de que el procedimiento no prepara precursores pa-
ra la alquilación, reforma de octano elevado, aceites domésticos
de calefacción y semejantes.

La fracción superior se hace pasar a través de un condensa-
10 dor -34- y se introduce en un tambor de reflujo -35- para separar
el vapor del gas del líquido. La fracción de nafta fraccionada lí-
quida es separada del tambor de reflujo -35- por la línea -36-.
Una porción es adoptada por la línea -37- a través de la válvu-
la -38-, introducida en la parte superior del fraccionador -30-
15 como una corriente de reflujo. La fracción líquida de nafta frac-
cionada es entonces intensiva en una unidad -39- de hidrogenación
para tratar la fracción con hidrógeno, introducido por la línea
-40- para saturar las olefinas y los productos aromáticos y para
separar el azufre en la fracción. La severidad de condiciones en
20 la unidad de hidrogenación -39- es tal que la fracción de nafta
hidrogenada y la fracción más ligera es un producto de alimenta-
ción adecuado para ser reformado catalíticamente por vapor. Cata-
lizadores adecuados y condiciones pueden seleccionarse de aque-
llos expuestos aquí en otro lugar.

25 La fracción de gas del tambor de reflujo -35- puede ser eli-
minada por la línea -41-, en que el gas, o bien es utilizado a
causa de su elevado contenido de hidrógeno como componente de gas
de síntesis, o bien se hace pasar a través de la válvula -42- a
una unidad de separación o puede hacerse pasar a través de una
30 válvula adecuada -43-, comprimida en el compresor -44- para intro

413603¹²



ducirse en la unidad de hidrogenación -39-.

Desde la unidad -39- de hidrogenación se extrae nafta fraccio-
nada hidrogenada y fracción mas ligera por la línea -45-, que es
introducida en la unidad -46- reformadora catalítica de vapor. El
5 producto de alimentación de hidrocarburo a la unidad -46- reforma-
dora catalítica de vapor, puede estar sola en la fracción de nafta
fraccionada saturada o preferentemente está fracción en combina-
ción con la nafta virgen de la línea -12-, que ha sido desulfuri-
zada en una unidad -47- de desulfurización y después combinada con
10 la fracción de nafta fraccionada, saturada. El producto de la uni-
dad -46- reformadora catalítica de vapor comprende 50-80% de
 H_2 y 10-30% de CO, junto con otras cantidades menores de CO_2 y
 CH_4 y puede purificarse en la unidad -48- de purificación como pro-
ducto de gas de síntesis adecuado. Tal producto puede ser útil pa-
15 ra producir gas natural sustitutivo, amoniaco, metanol u otros
productos valiosos, derivados de gas de síntesis.

Haciendo ahora referencia a la figura 2, esta ejecución espe-
cífica ilustra la conversión elevada al máximo de producto básico
de alimentación de aceite crudo en un gas natural sustitutivo, de
20 acuerdo con el presente invento. Un aceite crudo entero desalini-
zado conteniendo 1,71% de azufre, se introduce por la línea -50-
al régimen de 150 MBD a una columna de destilación -51-. Una frac-
ción de nafta virgen y fracción más ligera incluyendo propano y bu-
tano se separa en la parte superior por la línea -52- a un régimen
25 de -39- de MBD. Una fracción de aceite pesado a un régimen de
-111- MBD se aleja por la línea -53- desde el fondo de la columna
de destilación -51-. La fracción de los fondos de aceite pesado se
introduce en una unidad de fraccionamiento de aceite pesado, mos-
trada generalmente por el número de referencia -54-. La unidad
30 -54- de fraccionamiento de aceite pesado, es preferentemente un

413603

12



reactor elevador, mostrado generalmente por el número de referen-
cia -55-. Catalizador de fraccionamiento, desde el reactor -55,
se combina con vapor, introducido por la línea -56- en el eleva-
dor -57-, en que también se introduce la fracción de aceite pesa-
5 do. La fracción de fondos de aceite pesado es fraccionada catalí-
ticamente en el elevador -57-. Los hidrocarburos fraccionados y el
catalizador de fraccionamiento se separan en la zona -58- de sepa-
ración. Hidrocarburos fraccionados adicionales se forman debido al
desprendimiento y al fraccionamiento de hidrocarburos ocluidos so-
10 bre el catalizador en la zona despojadora -59-. Los hidrocarburos
fraccionados pasan a través de un ciclón -60- y son alejados por
la línea -61-. El catalizador separado en el ciclón -60- se hace
retornar al desprendedor por via de la rama de inmersión -62-. En
la zona despojadora -59- pueden haber medios de mamparo -63- y un
15 anillo de vapor -64- para ayudar a alejar hidrocarburos ocluidos
sobre el catalizador. Los catalizadores de fraccionamiento fluyen
hacia abajo hacia la zona regeneradora -65-. En la zona regenera-
dora el catalizador es puesto en contacto con aire y el carbono
que está contenido sobre el catalizador es quemado hasta el nivel
20 deseado. En la zona regeneradora -65- existen serpentines de vapor
-66-. Agua se introduce por la línea -67-, en que se producen can-
tidades sustanciales de vapor en la zona regeneradora y se alejan
por la línea -68-. Durante la combustión del carbono en la zona re-
generadora -65- se hace pasar gas barredor a través de un ciclón
25 -69- y los gases barredores se alejan por la línea -70- mientras
que los finos de catalizador se hacen retornar al lecho regenera-
dor por via de la rama de inmersión -71-.

El vapor efluente, separado de la unidad -54- fraccionadora
de aceite pesado, por la línea -61- se hace pasar a una torre -72-
30 de fraccionamiento. Desde la torre -72- de fraccionamiento una por

413603



ción sustancial del producto fraccionador puede devolverse al ciclo por la línea -73- a la unidad de hidrogenación -74- antes de hacerse pasar por la línea -75- para combinarse con la fracción de fondos de aceite pesado en la línea de alimentación -53-.

5 Una fracción muy pequeña de los fondos pesados desde la unidad fraccionadora -72- se alejan por la línea -76- y por la línea -77- para el uso como combustible de la instalación o pueden introducirse como combustible a un hervidor -78- de CO. Los gases de escape en la línea -70- desde la zona regeneradora -75- de la
10 unidad -54- fraccionadora de aceite pesado se hacen pasar a la caldera -78- de CO para producir vapor que es alejado por la línea -79- para combinarse con el vapor formado en la zona regeneradora -65- y para alejarse por la línea -68-.

La deseada fracción de nafta-gas se aleja desde el fraccionador por la línea -80- y se hace pasar a un separador -81- de gas-líquido. La fracción de nafta fraccionada líquida se separa por la línea -82- donde se hace pasar a una unidad -83- de hidrogenación. Los gases ricos en hidrógeno se separan desde el separador -81- de gas-líquido por encima, en que se introducen dentro de la unidad
20 -83- de hidrogenación para hidrogenar los hidrocarburos de olefina y los hidrocarburos aromáticos, así como para desulfurizar la fracción de nafta fraccionada. Aproximadamente $2/3$ del hidrógeno necesario para la hidrogenación pueden obtenerse del hidrógeno producido en la unidad fraccionadora de aceite pesado y pueden introducirse por la línea -84-. Puede introducirse hidrógeno
25 adicional por la línea -85-. La fracción de nafta fraccionada hidrogenada se aleja de la unidad -83- de hidrogenación por la línea -86- para introducción dentro de una unidad -87- reformadora de vapor, que es parte de una unidad de gas natural sustituida.

30 -39- MBD de nafta virgen y fracción más ligera de la línea

413603



5 -52- se introducen en una unidad -88- de desulfurización para desulfurización, después de lo cual se combinan con -121- MBD de nafta fraccionada hidrogenada desde la línea -86-. Una porción de la alimentación de nafta combinada, es decir de 40 a 60%, se hace pasar a través de la línea -89-, conteniendo una válvula -90- para introducción en una unidad -91- de hidrogasificación. Análogamente, el producto de la unidad -87- reformadora de vapor se hace pasar a la unidad -91- de hidrogasificación. Una porción del producto de la unidad reformadora de vapor se aleja por la línea -92-, en que se utiliza en la producción de hidrógeno en una instalación -93- de hidrógeno, cuya salida puede ser introducida por la línea -85- a la unidad de hidrogenación -83-. El producto, obtenido de la unidad -91- de hidrogasificación, que contiene 50-90% de metano, se introduce en una unidad -94- de metanación, para enriquecimiento de metano. El producto entonces se hace pasar a través de una unidad -95- de eliminación de dióxido de carbono para producir un producto sustitutivo de gas natural teniendo un valor de calentamiento de aproximadamente 1.000 BTU. Esta ejecución específica, ilustrada en la figura 2, comenzando con un producto básico de alimentación de aceite crudo completo desalinizado produce -160- MBD de nafta para reforma de vapor y un producto SNG que se refrigera a un régimen de alrededor de 780 millones de pies cúbicos por día.

15 Las etapas del procedimiento de gas natural sustitutivo específico mostradas en la figura 2 son las preferidas, sin embargo, existen otros procedimientos, todos los cuales utilizan reforma de vapor catalítica como la etapa inicial, que pueden utilizarse igualmente bien. En el procedimiento preferido de sustitutivo de gas natural, sin embargo, la condición general para realizar las etapas específicas pueden ser aquellas, que siguen.

30 En la etapa reformadora catalítica de vapor, el producto básic

413603



co de alimentación de reforma de vapor catalítico, se convierte en un gas rico en hidrógeno por reacción con vapor. Se usa un catalizador, que inicialmente es un catalizador de níquel, y la reacción se efectua en un reformador de vapor de lecho fijo. El catalizador contiene níquel, incluyendo níquel elemental o un compuesto de níquel tal como óxido de níquel y mezcla de los mismos, que se soportan por un material refractario poroso capaz de mantener elevada resistencia mecánica y poseyendo estabilidad al vapor y a alta temperatura. El catalizador preferido tiene un segundo ingrediente especialmente un compuesto alcalino añadido, del que se prefieren compuestos de metal de álcali incluyendo aquellos de sodio, litio y potasio. Utilizando el catalizador preferido, la proporción de vapor a hidrocarburo puede mantenerse a un régimen de alrededor de 1/1 hasta alrededor de 2/1 libras de vapor por libra de hidrocarburo. Las condiciones en el reformador de vapor son temperaturas de alrededor de 450 a 500°C y 30 atmósferas. El producto de la etapa reformadora catalítica de vapor es un gas consistente en metano, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y exceso de vapor de agua. Las condiciones preferidas y catalizador preferente para la etapa reformadora de vapor se exponen más completamente en las patentes de EE.UU núms. 3.119.667, 3.417.029 y 3.567.411.

La etapa de hidrogasificación, como etapa de elaboración, es una modificación de una operación reformadora catalítica de vapor, en que también existe la reacción de vapor e hidrocarburo utilizando un catalizador reformador de vapor. Esta etapa se efectúa esencialmente a las mismas presiones operativas, pero a temperaturas ligeramente inferiores. La reacción también puede tener lugar en un lecho fijo, similar a la etapa reformadora catalítica de vapor. La etapa de hidrogasificación produce un gas de

413603 12



composición similar a aquella de la etapa reformadora catalítica de vapor, excepto que el contenido de metano es mal alto y el exceso de vapor es más bajo. Adecuadas condiciones operativas para la etapa de hidrogasificación son una presión de alrededor de 30 atmósferas y una temperatura de alrededor de 360° C hasta 450° C. Una ilustración específica de una adecuada etapa de hidrogasificación se expone en la patente de EE.UU. número 3.625.665.

En la etapa de metanación, gas de la etapa de hidrogasificación se enfria para condensar los gases y separar la mayoría del exceso de vapor de agua. El gas es recalentado entonces, esencialmente a la misma presión, por ejemplo, 30 atmósferas, hasta una temperatura de alrededor de 300° C hasta 350° C. El gas es introducido en un lecho fijo de catalizador de níquel, donde ocurre una reacción para producir una mezcla de equilibrio, es decir, comprendiendo principalmente metano y dióxido de carbono, con pequeñas cantidades residuales de hidrógeno y monóxido de carbono.

En la etapa de separación de dióxido de carbono, el gas desde el metanador, mantenido aproximadamente a la misma presión, de una temperatura de aproximadamente 90° C, se pone en contacto con un lavador con una solución acuosa de carbonato de potasio. El dióxido de carbono reacciona con la solución para formar bicarbonato potásico, separando por ello la mayoría del dióxido de carbono desde el gas. El gas lavado, conteniendo aproximadamente 1% de dióxido de carbono, se libera desde el lavador. La solución rica se dirige a un regenerador, en que, a una presión mas baja de alrededor de 2 atmósferas y a una temperatura de aproximadamente 110° C, se libera dióxido de carbono por aplicación de calor, reconvirtiéndose por ello la solución a carbonato de potasio. La solución regenerada es devuelta entonces al ciclo del lavador.

Haciendo referencia a la figura 3 de los dibujos, se introdu-

413603

12



ce una alimentación de hidrocarburo por la línea -100- a una unidad de destilación -101-. La alimentación de hidrocarburo puede ser un aceite crudo conteniendo 1,71% de azufre introducido a un régimen de -150- MBD. Separado en la parte superior de la unidad de destilación -101- hay una fracción de nafta a un régimen de -39- MBD, por la línea -102-. Una fracción de aceite de gas ligero en el alcance de alrededor 185° C hasta alrededor de 343,33° C se aleja como un corte lateral por la línea -103- y se hace pasar a través de una unidad -104- de desulfurización para producir un aceite de gas ligero, desulfurizado a un régimen de -44- MBD y se aleja por la línea -105-. -67- MBD de una fracción de fondos de aceite pesado se aleja por la línea -106-. Una porción de -43- MBD se introduce por la línea -107- a la unidad -108- fraccionadora de aceite pesado. La porción restante, -24- MBD se introduce a una unidad -109- de destilación al vacío.

En la ejecución específica, ilustrada en la figura 3, la combinación de la unidad fraccionadora de aceite pesado con la producción de una fracción adecuada de nafta para la unidad reformadora catalítica de vapor se adapta para producir, tanto el producto sustitutivo de gas natural, como un aceite combustible de bajo contenido de azufre. Así, los fondos de aceite pesado, introducidos a la unidad fraccionadora de aceite pesado -108- se convierten en conversiones entre 80 y 100%, utilizando las severas condiciones arriba expuestas, para producir una corriente efluente -110-, que es introducida en una unidad -111- de fraccionamiento. Las muy altas conversiones se obtienen tomando una fracción de la unidad -111- de fraccionamiento por la línea -112- y devolviéndolas al ciclo con la fracción de fondos de aceite pesado introducida por la línea -107- a la unidad -108- fraccionadora de aceite pesado. La fracción de nafta fraccionada se aleja desde la parte

413603¹²



superior de la unidad -111- de fraccionamiento por la línea -113- y se introduce en una unidad -114- de separación de gas-líquido después de haberse hecho pasar a través de un condensador (no ilustrado). La fracción de nafta líquida fraccionada se aleja por la línea -115- y se introduce en la unidad de hidrogenación -116-. La fracción de gas desde la unidad -114- de separación de gas-líquido es rica en hidrógeno y puede utilizarse en la unidad -116- de hidrogenación y se introduce por la línea -117-. Se separa azufre de la fracción de nafta fraccionada por hidrodeshulfurización en la unidad -116-. Sulfuro de hidrógeno se aleja por la línea -118-. También dentro de la unidad -116- de hidrogenación ocurre saturación de los hidrocarburos de olefina y de los hidrocarburos aromáticos presentes, para producir una fracción de nafta fraccionada, hidrogenada, dulce, que se aleja por la línea -119-, para introducirse en la instalación -120- de sustitutivo de gas natural y contiene una unidad reformadora catalítica de vapor, como la primera etapa de varias etapas del procedimiento. De acuerdo con la presente tecnología el material básico de alimentación de la instalación SNG, debería contener olefinas muy bajas (menos de 1-2%) y un bajo contenido de azufre (50 a 500 ppm), aromáticos (menos de 25%), naftenos (menos de 40%) preferentemente con tantos hidrocarburos saturados como sea posible, es decir 50-100%. La instalación SNG se ilustra detalladamente respecto a la producción de sustitutivo de gas natural en la figura 2, como se ha descrito anteriormente. La fracción de nafta fraccionada, hidrogenada, importando -43- MBD, se combina con -39- MBD de fracción de nafta virgen en la línea -102- para ser tratada y producir el producto sustitutivo de gas natural de esta ejecución. El vapor usado como reactivo en la unidad reformadora de vapor es aquel vapor formado en la unidad de regeneración y alejado por la línea -121- de la unidad -108- fraccionadora de

413603



aceite pesado, como se ha descrito anteriormente.

Para la producción de aceite combustible de bajo contenido de azufre, una porción se obtiene de la parte superior de la unidad -109- de destilación de vacío, tomada a un régimen de -16- MBD por la línea -122-, que se introduce en una unidad -123- de desulfurización. Combinado con la parte superior desde la unidad -109- de destilación al vacío, está el fondo de la unidad -111- de fraccionamiento tomado por la línea -124- e introducido en la unidad -123- de hidrosulfurización. En la unidad -123- de hidrosulfurización se produce sulfuro de hidrógeno, que se aleja por la línea -125- y se envía a una unidad -126- de recuperación de azufre. El sulfuro de hidrógeno, producido en la unidad -116- de hidrogenación de nafta y alejado por la línea -118-, también puede ser combinado y enviado a la unidad -126- de recuperación de azufre. La unidad -126- produce azufre al régimen de -120- Tm. por día. Puede usarse a este objeto el procedimiento de Claus.

Las corrientes de aceites de hidrocarburo desulfurizadas, entonces pueden ser mezcladas. Efectivamente, el aceite de gas ligero, que ha sido desulfurizado y alejado por la línea -105- puede ser combinado con el aceite de gas pesado que ha sido desulfurizado y alejado por la línea -127- y con la fracción de fondo de la unidad -109- de destilación al vacío desde la línea -128- para combinarse para formar un aceite combustible de bajo contenido de azufre en la línea -129- al régimen de alrededor de -76- MBD a un nivel de azufre de alrededor de 0,68%.

Se observará que la figura 3, ilustra tres unidades de hidrosulfurización designadas con los números de referencia -10-, -116- y -123-. La ejecución de la figura 2 expone la hidrogenación en las unidades designadas por los números de referencia -74-, -83- y -88-. La figura 1, ilustra la hidrogenación en la unidad designada por el número de referencia -39-. El hidrotreatmento o etapa de hidrosulfurización

413603

12



sulfurización, efectuada sobre una fracción particular, puede rea-
lizar varias funciones incluyendo hidrodeshidrosulfurización, hidroedul-
coración, saturación de olefinas y aromáticos, hidrodeshidrogena-
ción, etc. Los catalizadores y las condiciones de reacción se se-
leccionan de acuerdo con las características del producto de ali-
mentación básico que debe ser tratado y el grado de severidad,
requerido para obtener un producto plenamente tratado. Son adecua-
das temperaturas, que alcanzan desde 450° F hasta 850° F. Pueden
emplearse presiones que alcanzan desde 50 a 2000 psig. Alcances
de gas de hidrógeno en el régimen de 100 a 2.000 scf/bbl son ade-
cuados. Los catalizadores preferidos para hidrotreamiento com-
prenden 1 ó varios metales de hidrogenación, soportados sobre un
material de soporte adecuado. Se usan óxidos o sulfuros de molib-
deno, tungsteno, cobalto, níquel y hierro, soportados sobre sopor-
tes, tales como alúmina y sílice-alúmina. Los catalizadores más
preferidos son molibdato de cobalto sobre alúmina y molibdato de
níquel sobre alúmina. Los catalizadores pueden ser empleados en
la forma de un lecho fijo o en la forma de un lecho fluidizado.
Pueden usarse condiciones de fase líquida o fase mixta. Puede ser
deseable mezclar fracciones o partes de fracciones para tratamien-
to de hidrógeno. Los gases conteniendo hidrógeno, teniendo un con-
tenido de hidrógeno de 60 a 100% son adecuados y es una caracte-
rística de este invento que el hidrógeno, producido en la unidad
de fraccionamiento de aceite pesado, puede emplearse como una
fuente de hidrógeno reactivo. Un número de procedimientos de tra-
tamiento de hidrógeno a grados variables de severidad, se expone
en "Hydrocarbon Processing", septiembre de 1.972, página 150-184.

Las unidades de recuperación de azufre designadas por el nú-
mero de referencia -126- pueden ser de cualquier procedimiento con-
vencional, para la conversión de hidrosulfuro en azufre, tales co

413603



mo el procedimiento de Stretford descrito en "Hydrocarbon Processing", abril de 1.971, página 119, y el procedimiento modificado de Claus, expuesto en "Hydrocarbon Processing", abril de 1.971, en la página 112.

5 Por lo tanto, las realizaciones del procedimiento del presente invento procuran un medio para la conversión de hidrocarburos en combustibles limpios. Un aceite crudo entero, conteniendo cantidades sustanciales de azufre y metales, puede ser convertido en productos deseables, tales como un sustitutivo de gas natural con
10 muy elevado (por ejemplo, 900-1.000) BTU y conteniendo aceite combustible con menos de 1% de azufre. El concepto de fraccionamiento catalítico de aceite pesado del presente invento es único porque un hidrocarburo pesado puede ser convertido y tratado a un producto de alimentación reformador de vapor. El hecho de que el catali-
15 zador resulte contaminado con carbono y metales tales como vanadio, níquel y hierro, no reduce gravemente la actividad y la vida del catalizador para el tipo empleado de fraccionamiento de alta severidad. Se entiende que en la unidad fraccionadora catalítica se añade catalizador fresco, cuando sea necesario. La adición puede
20 ser continua o intermitente.

Las ejecuciones del invento son esencialmente autosoportadas desde el punto de vista del equilibrio de energía. La unidad de fraccionamiento de aceite pesado procura muy grandes cantidades de vapor, que pueden ser usadas como vapor reactivo en el procedimiento de reforma catalítica de vapor. La alimentación al producto de alimentación básico de la unidad fraccionadora de aceite pesado puede ser devuelto al ciclo hasta la extinción, si se desea,
25 o una porción del material de vuelta al ciclo puede ser usado como combustible de la instalación. La cantidad de hidrógeno, requerida para saturar y para desulfurizar las varias fracciones interme-
30

413603



días, producidas en las ejecuciones preferidas, es mucho menor que la cantidad de hidrógeno, que se requeriría para apoyar una unidad de hidrofraccionamiento y las unidades asociadas de hidrodesulfuración.

5 Variaciones obvias de las ejecuciones del procedimiento, descritas en la memoria y en los dibujos, que se les hubieran ocurrido a los expertos en la técnica, se entienden incluidas en el alcance de la descripción de la memoria y de las reivindicaciones.

N O T A

10 **EN RESUMEN:** la presente Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento para la producción de gas de síntesis y combustibles limpios, caracterizado porque comprende las operaciones de introducir una reserva de alimentación de hidrocarburo en una zona fraccionadora catalítica en presencia de catalizador fraccionador bajo severas condiciones de fraccionamiento, incluyendo por lo menos 65% de conversión de dicha reserva de alimentación de hidrocarburo para producir una corriente efluente, comprendiendo una fracción de gas, rica en hidrógeno y una fracción de nafta fraccionada; tratar dicha fracción de nafta fraccionada con hidrógeno para hidrogenar los productos insaturados; e introducir dicha fracción de nafta tratada en una unidad reformadora catalítica de vapor para producir gas de síntesis.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha conversión se encuentra entre 80 y 100%.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho catalizador de fraccionamiento es un catalizador de ceolita.

30 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado

mle

413603



porque dicha corriente efluente es fraccionada y una porción es devuelta al ciclo a dicha zona fraccionadora catalítica.

5 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicha fracción de gas, rica en hidrógeno, es usada para tratar dicha fracción de nafta fraccionada.

10 6a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho procedimiento integrado comprende las operaciones de introducir una reserva de alimentación de hidrocarburo en una zona fraccionadora catalítica de una unidad fraccionadora de aceite pesado, en presencia de catalizador fraccionador, para producir una corriente efluente comprendiendo una fracción de gas, rica en hidrógeno y una fracción de nafta; regenerar dicho catalizador fraccionador en una zona regeneradora, teniendo serpentines de vapor, en que se producen grandes cantidades de vapor; y recuperar dicha fracción de nafta e introducir dicha fracción, combinada con dicho vapor, a un reformador catalítico de vapor en condiciones reformadores de vapor y recuperar gas de síntesis, comprendiendo una cantidad mayor de hidrógeno y monóxido de carbono.

20 7a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque dicho vapor, producido en los citados serpentines de vapor, comprende 50-100% del vapor requerido para dicho reformador catalítico de vapor.

25 8a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque dicha reforma de alimentación de hidrocarburo es un residuo de aceite pesado.

30 9a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, para la obtención de sustitutivo de gas natural, caracterizado porque comprende las operaciones de fraccionar una reserva de alimentación de hidrocarburo en una zona catalítica fraccionado-

MCE

413603



ra de una unidad fraccionadora de aceite pesado, en presencia de catalizador fraccionador fluido, a conversiones de 75 a 100 por ciento, para producir una corriente efluente, comprendiendo una fracción de gas, rica en hidrógeno, y una fracción de nafta fraccionada; tratar dicha corriente efluente con hidrógeno para hidrogenar las olefinas y los aromáticos y producir una fracción de nafta, fraccionada más saturada; reformar al vapor dicha fracción de nafta fraccionada hidrogenada para producir un producto reformado de vapor conteniendo gas rico en hidrógeno; y enriquecer dicho producto reformador de vapor para incrementar la proporción de metano en el producto sustitutivo de gas natural.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque dicho enriquecimiento incluye la operación de mezclar dicho producto reformador de vapor con fracciones enriquecidas con metano.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque dicho enriquecimiento incluye las etapas de hidrogasificación, metanación y eliminación de dióxido de carbono.

12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la obtención de sustitutivo de gas natural de reserva de alimentación de hidrocarburo, caracterizado porque comprende las operaciones de destilar dicho aceite de reserva de alimentación de hidrocarburo, en una fracción de nafta virgen y en una fracción de fondos de aceite pesado, conteniendo azufre y componentes metálicos; fraccionar los fondos de aceite pesado en una zona fraccionadora catalítica de una unidad fraccionadora de aceite pesado, en presencia de catalizador fraccionador, en conversiones de por lo menos 65% de volumen, para obtener una corriente efluente, conteniendo una fracción de gas, rica en hidrógeno y una fracción de nafta fraccionada; tratar dicha corriente efluente con hidrógeno para hi

ME

413603



5 drogenar componentes insaturados en la nafta fraccionada; mezclar dicha fracción de nafta fraccionada hidrogenada con dicha fracción de nafta virgen e introducir la mezcla en una unidad reformadora catalítica de vapor; y enriquecer dicho producto reformador de vapor para incrementar la proporción de metano en el producto sustitutivo de gas natural.

13a.- Procedimiento según la reivindicación 12a, caracterizado porque dicha unidad fraccionadora de aceite pesado es un reactor elevador.

10 14a.- Procedimiento según la reivindicación 12a, caracterizado porque dicha reserva de alimentación de hidrocarburo es aceite de petróleo crudo.

15 15a.- Procedimiento según la reivindicación 12a, caracterizado porque dicha fracción de nafta virgen es una fracción con ebullición hasta 185° C.

20 16a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la producción de sustitutivo de gas natural y aceite combustible a partir de aceite de hidrocarburo crudo, caracterizado porque comprende las operaciones (a) de separar dicho aceite de hidrocarburo crudo en una fracción de nafta virgen, una fracción de aceite de gas ligero y una fracción de fondos de aceite pesado, por destilación en condiciones atmosféricas; (b) fraccionar una porción de dicha fracción de fondos de aceite pesado en una zona catalítica fraccionadora de una unidad fraccionadora de aceite pesado, en presencia de un catalizador fraccionador fluido, en conversiones de 70 a 100%, para producir una corriente efluente comprendiendo un gas rico en hidrógeno y una fracción de nafta fraccionada; tratar dicha corriente de efluente con hidrógeno para producir una fracción desulfurizada, de nafta fraccionada hidrogenada; (c) reformar al vapor la fracción combinada de nafta virgen y

25
30

m/c

413603



la fracción de nafta desulfurizada fraccionada hidrogenada,
 en presencia de un catalizador reformador de vapor, para pro
 ducir gas de síntesis; enriquecer dicho gas de síntesis para
 incrementar su contenido de metano y reducir su contenido de
 5 CO y CO₂, por lo que se produce sustitutivo de gas natural;
 y (d) mezclar dicha fracción de aceite de gas ligero y la
 restante porción de dicha fracción de fondos de aceite pesado
 para producir un aceite comustible.

10 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, carac
 terizado porque dicha fracción de aceite de gas ligero se
 desulfuriza antes de mezclar.

15 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, ca-
 racterizado porque dicha porción restante de dicha fracción
 de fondos de aceite pesado se destila al vacío para formar
 una fracción de parte superior y una fracción de fondo.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, ca-
 racterizado porque dicha ^{fracción} de la parte exterior de dicha des
 tilación al vacío se desulfuriza antes de mezclar.

20 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, ca-
 racterizado porque dicha corriente efluente, de dicha uni-
 dad fraccionadora de aceite pesado, es fraccionada, y una
 porción es devuelta al ciclo de dicha zona fraccionadora ca
 talítica.

25 21ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que
 ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte
 años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS Y COM-
 BUSTIBLES LIMPIOS "

30 *ME*

413603

123



Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descrip-
tiva que consta de veintisiete hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola cara y planos que se acompañan.

Madrid,

P.A., 12 1873

m/c

413603

PULLMAN INCORPORATED

A HOVA-S. HOVA-S



12

413603

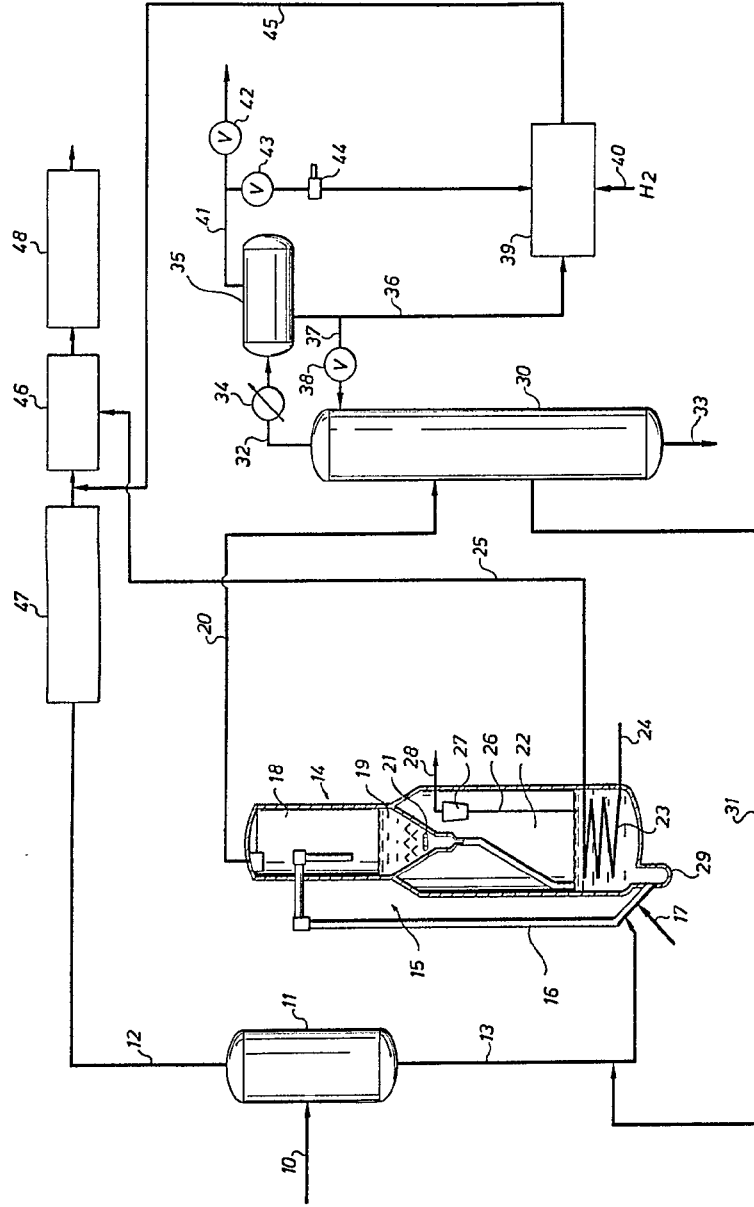


FIG. 1

Madrid, 12
 P. A. ...
 ...
[Signature]

Escale variable

413603

STAIN

PULLMAN INCORPORATED

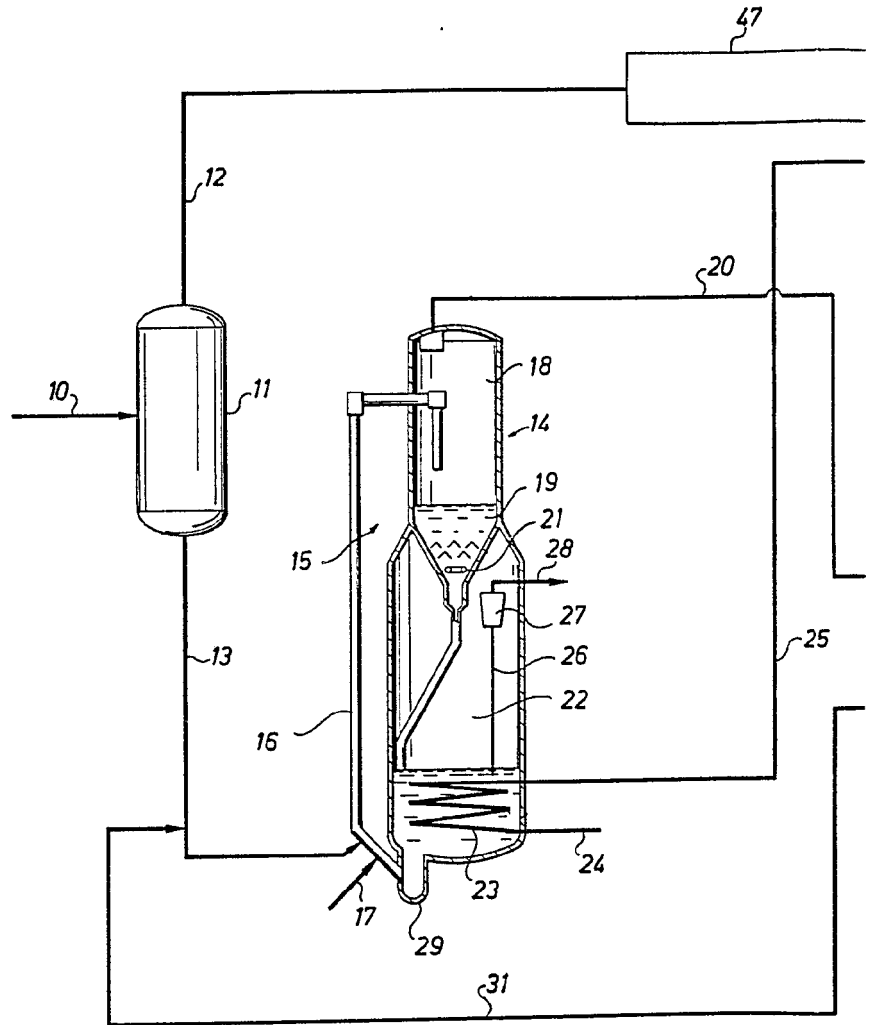


FIG. 1

Escalator variable

413603

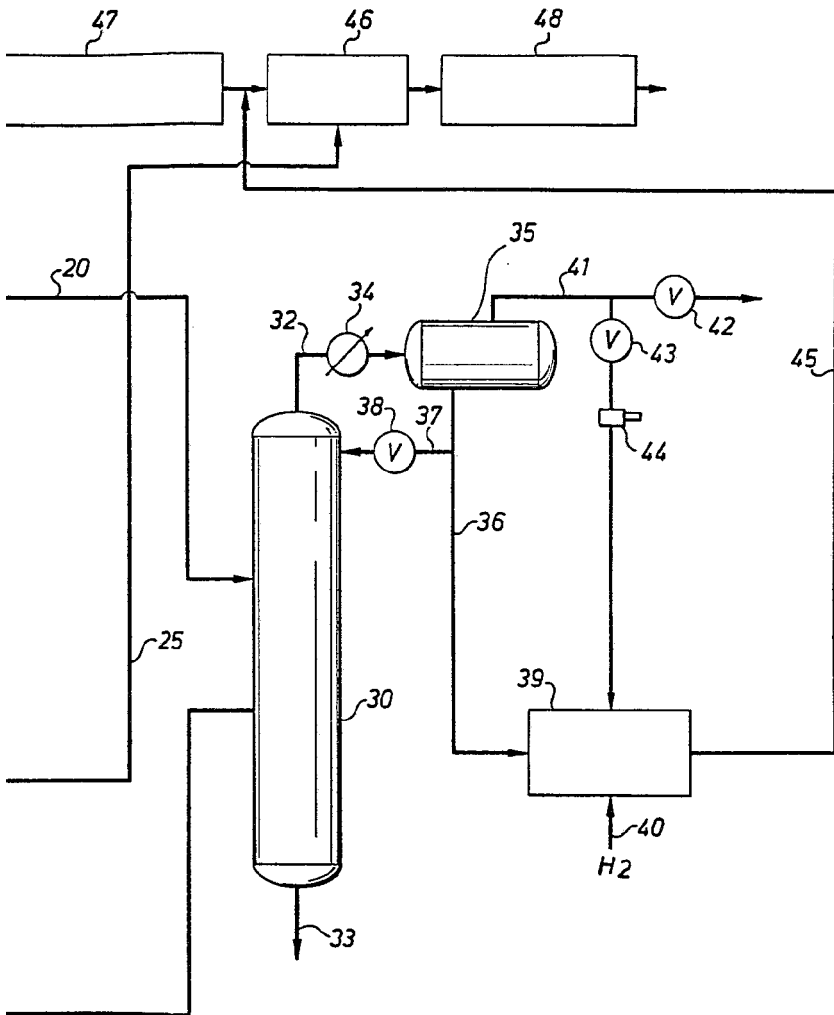


FIG. 1

Madrid. 12 MAR 1933
P. A. 1
FEDRO
F. S.
[Handwritten signature]



12



12

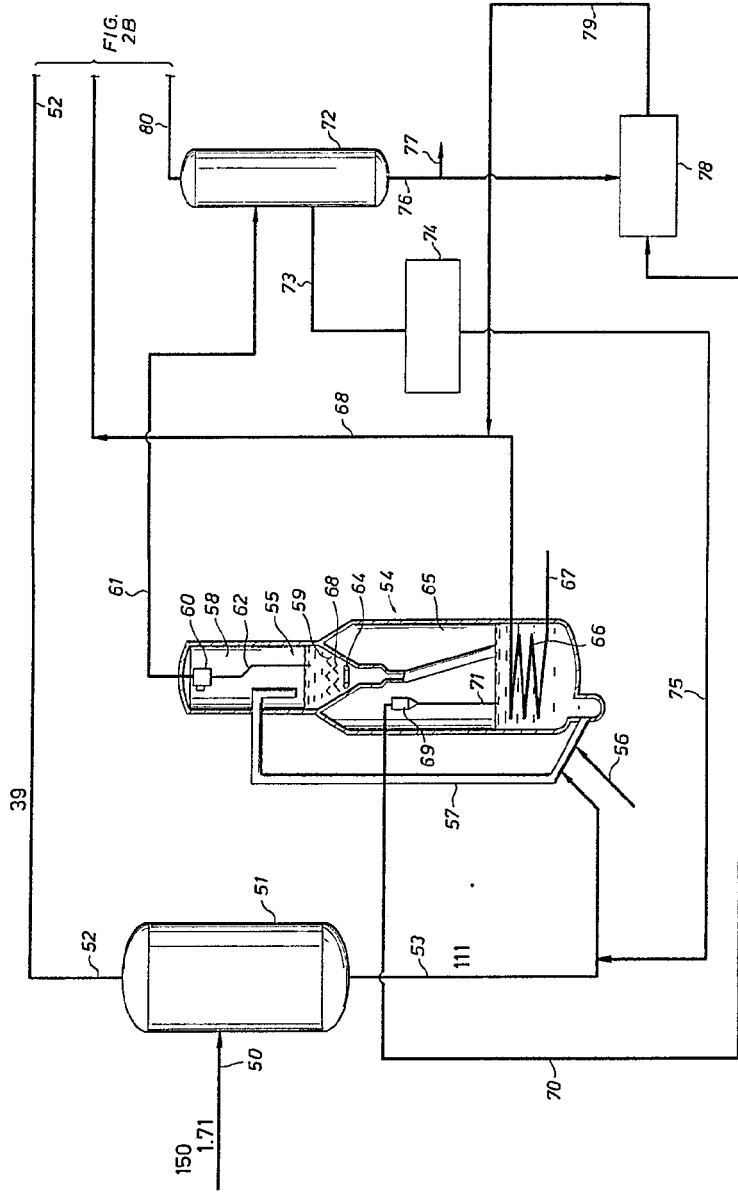


FIG. 2A

Madrid, 12 de Mayo de 1973
 P.A.
[Signature]

413603

PULMAN INCORPORATED

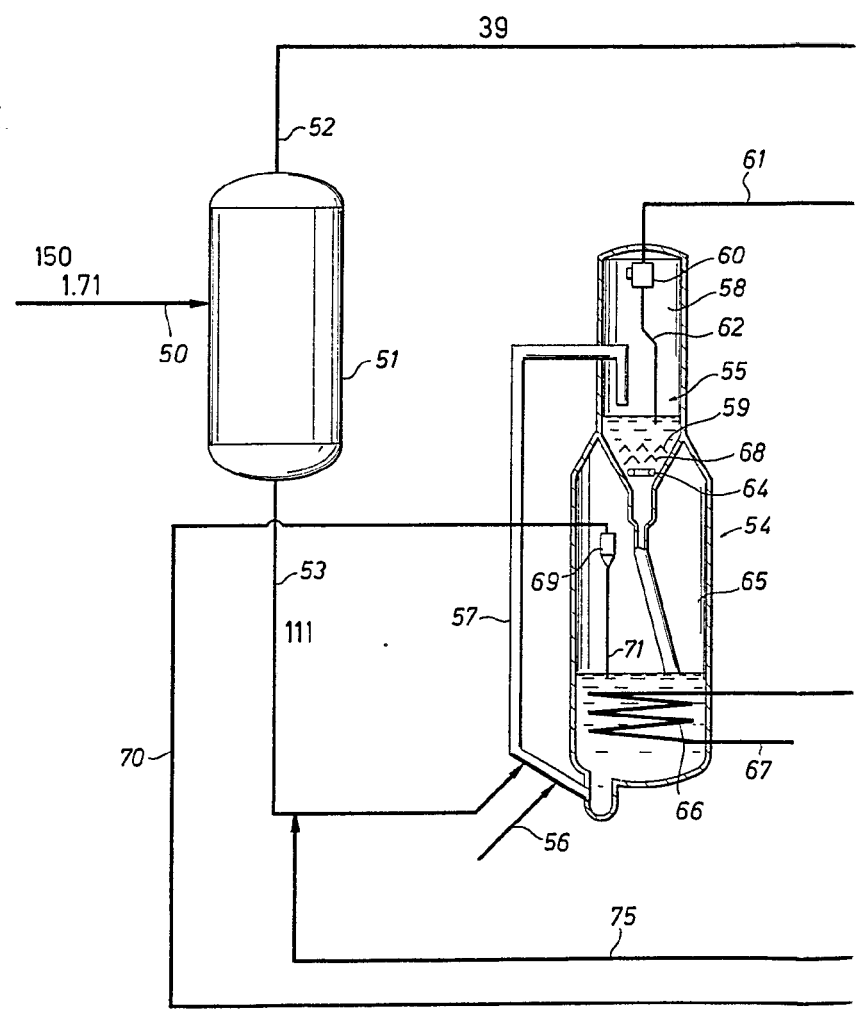
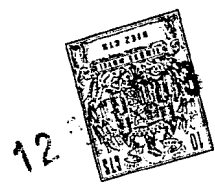


FIG. 2A

Escalator variable

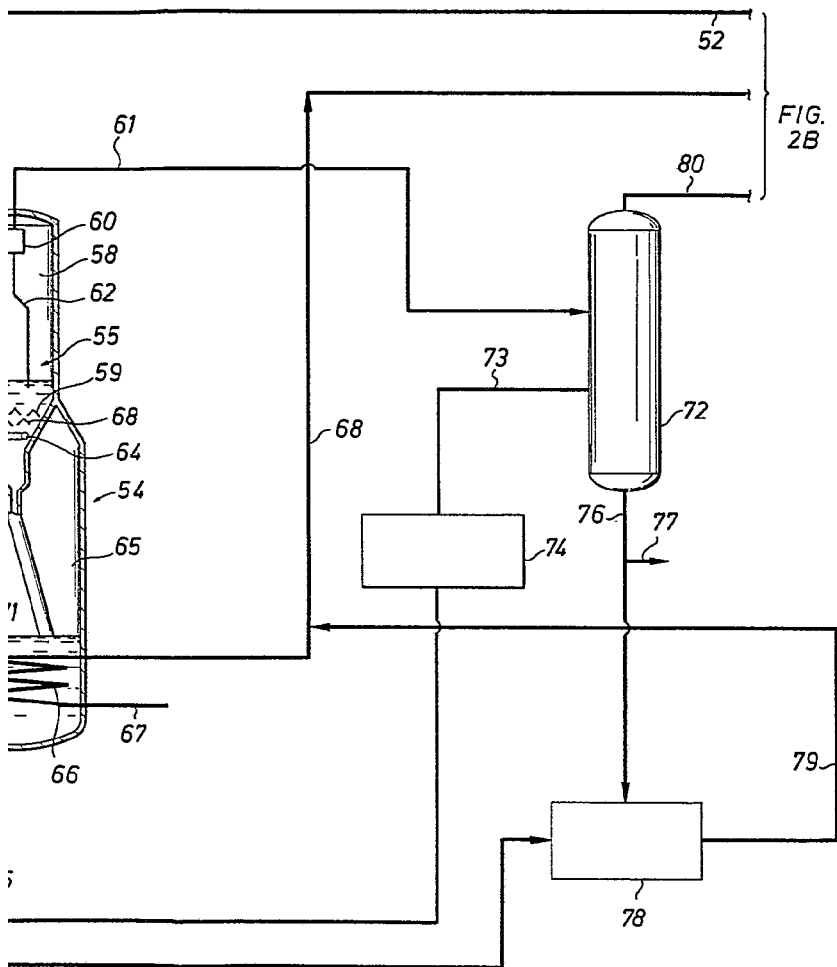


FIG. 2B

FIG. 2A

Madrid 12 NOV 1953
P. A.,

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text.



12

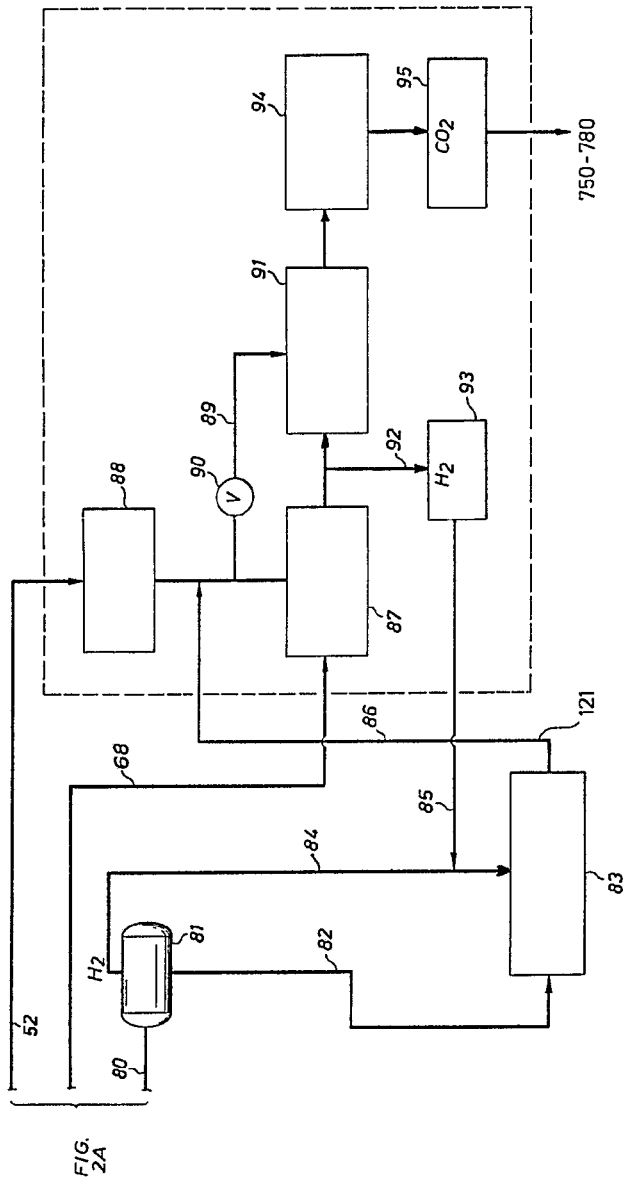


FIG. 2B

Madrid, 12
P.A.,

[Handwritten signature]

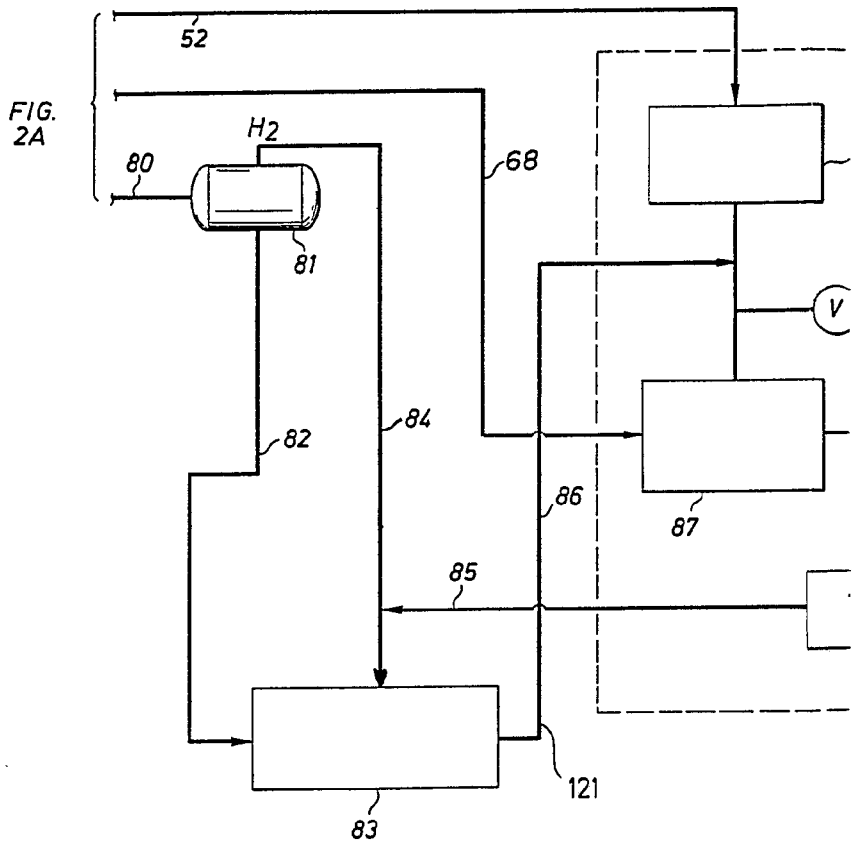
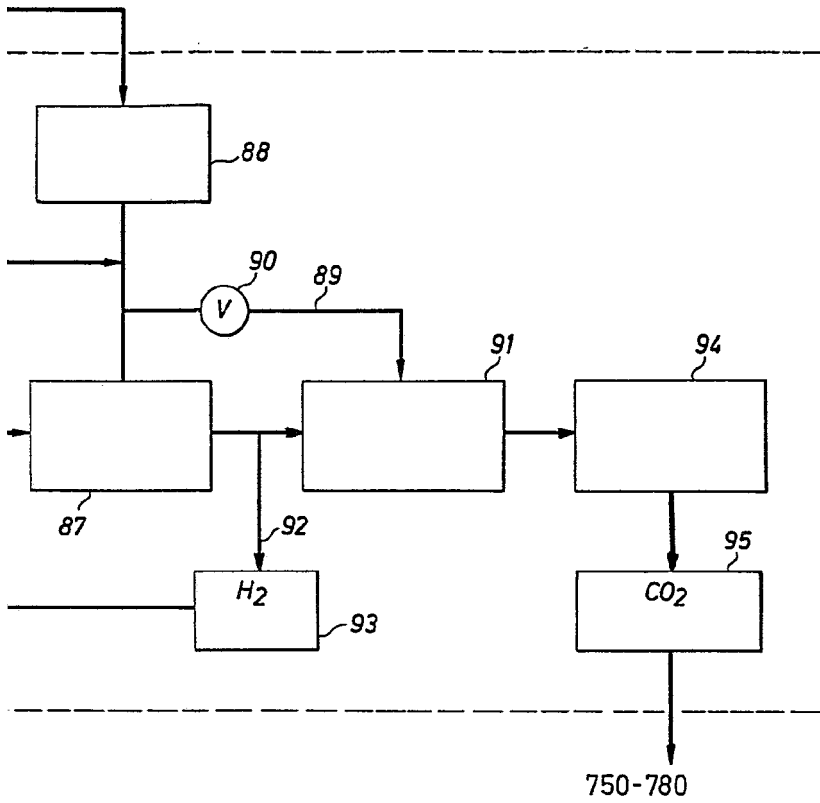


FIG. 2B

Escalator variable

12 00



G. 2B

Madrid, 12 00 00
P. A. - 1

413603

PULLMAN INCORPORATED

A HOJAS. Hoja 4

413603

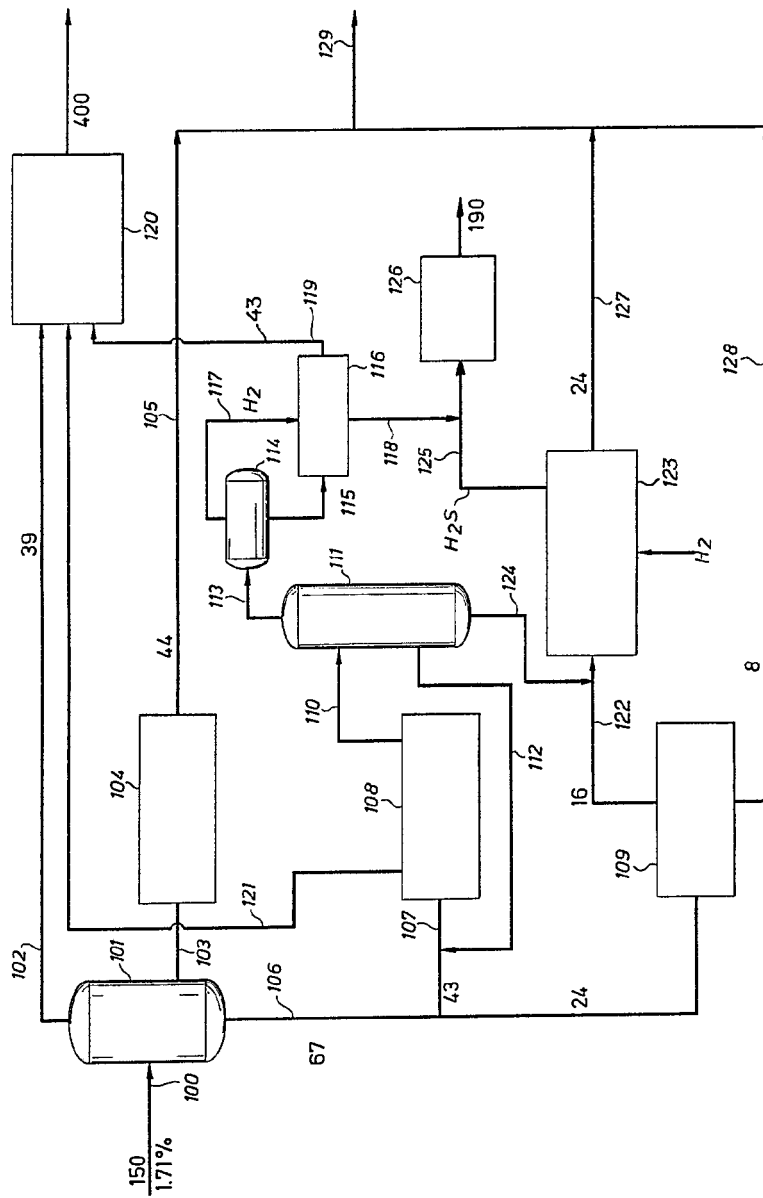


FIG. 3

Madrid:
 P. A. J.
 1913

[Signature]

Escola variable

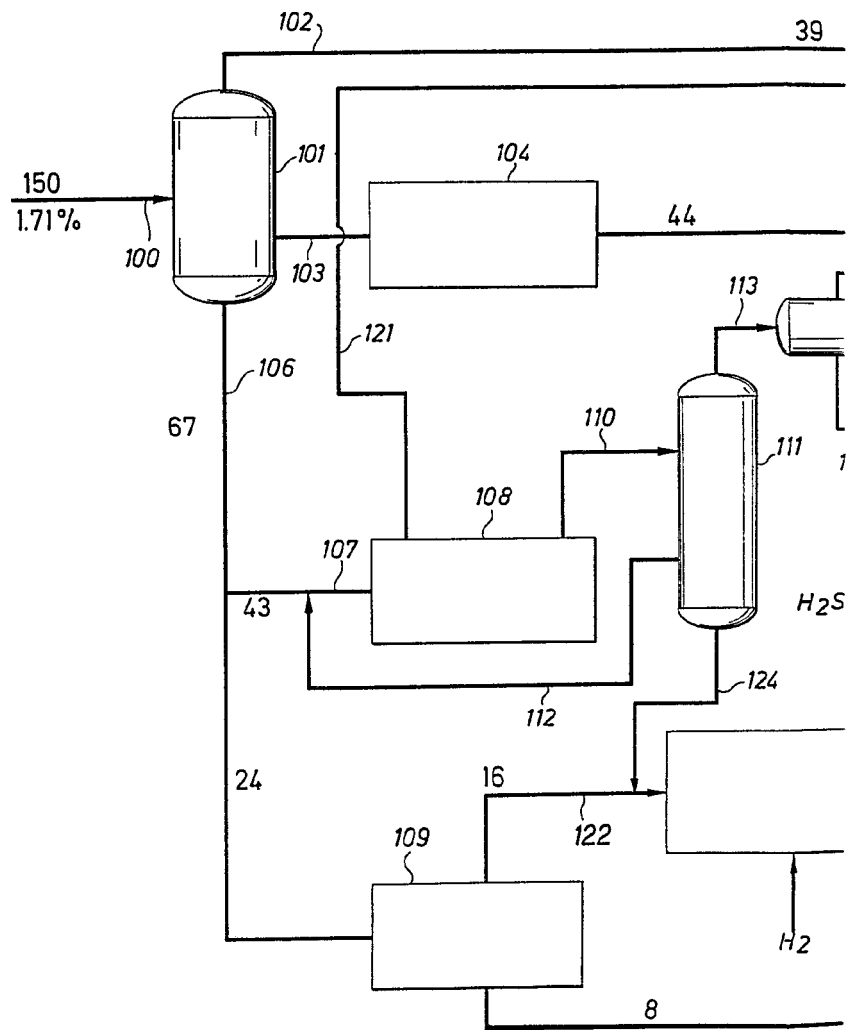


FIG. 3

Escala variable

413603

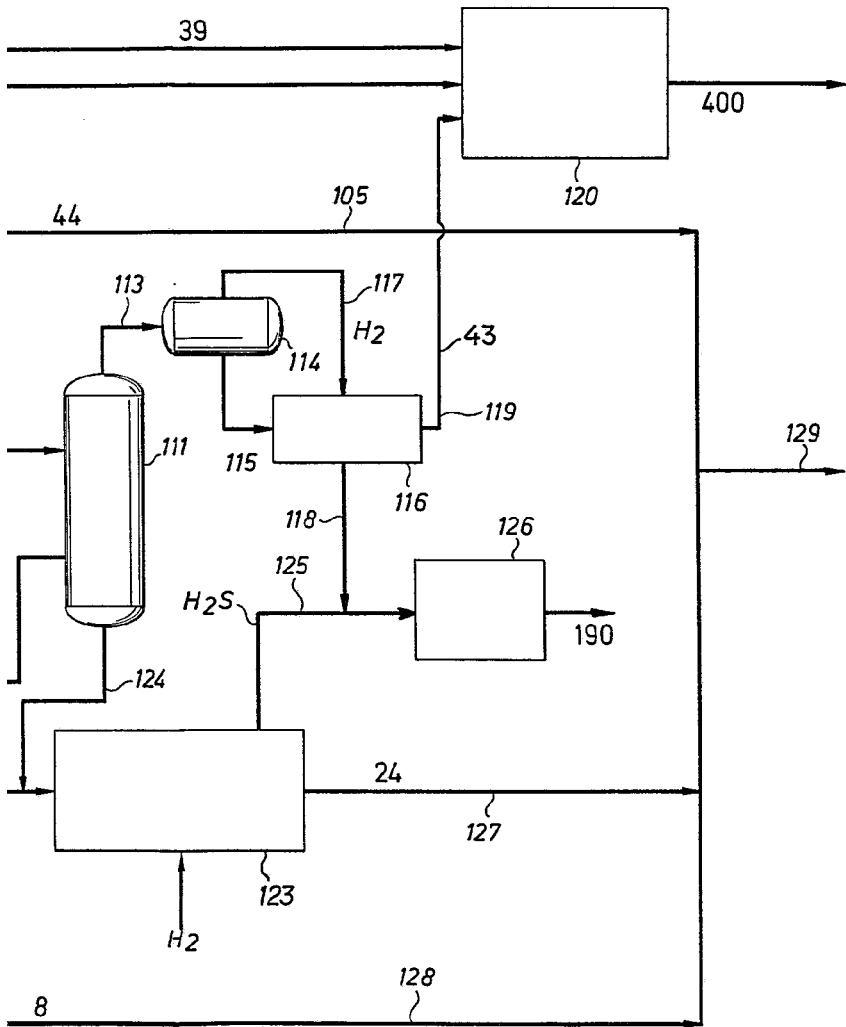
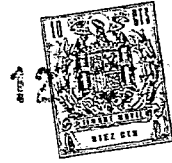


FIG. 3

Madrid, 20 de Mayo de 1978
P.A.,

INSTRUMENTAL
DE PATENTES