

417444

37



417444

P.- 55.183

Case 1535

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C10G

F.c. 3-7-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois 60016,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UNA MATERIA
PRIMA DE CARGA HIDROCARBONADA QUE CONTIENE ASPAL
TENOS" (Clase Internacional C10g)

Prioridad reivindicada: Estados Unidos de América, 1 de
Agosto de 1972, Nº 277.025

30.7.73

- 1 -

417444



D.P. 278

Case 1535

CAMPO DE APLICABILIDAD DEL INVENTO

5

El invento aquí descrito es adaptable a un procedimiento para la conversión de material carbonoso pesado, sulfurado, en productos hidrocarbonados de menor punto de ebullición con una concentración reducida de azufre. Más específicamente, el presente invento se dirige al tratamiento de materias primas de carga contaminadas que contienen asfaltenos, algunas veces citadas en la técnica como "aceites negros". En particular, el procedimiento implicado por el presente invento concierne a la producción con un rendimiento máximo de hidrocarburos destilables desulfurados a partir de materias primas de carga de aceites negros.

10

15

20

25

Los aceites crudos de petróleo, particularmente los aceites pesados extraídos de arenas alquitranosas, crudos sometidos a destilación previa o reducidos, residuos de vacío, etc., contienen compuestos sulfurados de alto peso molecular en cantidades excesivamente grandes. Además, los aceites negros contienen cantidades excesivas de compuestos nitrogenados, complejos organometálicos de alto peso molecular que contienen principalmen

417444



5 te níquel y vanadio, y cantidades variables de material
asfáltico. Existe un abastecimiento abundante de es-
tas materias primas de carga hidrocarbonadas, la mayor
parte de las cuales tienen una densidad menor de alre-
dedor de 20,02 API. Los aceites negros son caracteriza-
dos generalmente además por un margen de ebullición que
indica que 10,0% en volumen, o más, hierve por encima
de una temperatura de alrededor de 565°C.

10 Los expertos reconocidos de los diversos sec-
tores apropiados tienen actualmente la teoría de que
pronto aparecerá una grave crisis de energía. Por ejem-
plo, los poseedores de experiencia en exploración de
petróleo y de gas predicen que el suministro de gas na-
tural, frente a una demanda cada vez mayor, pronto al-
canzará proporciones bajas críticas. Por lo tanto se
15 están proponiendo actualmente diversos procedimientos
que sean capaces de convertir nafta, mediante reforma
con vapor de agua y metanación por desplazamiento, en
un sustitutivo de gas natural rico en metano. Esto, a
20 su vez, dará como resultado una escasez de nafta para
la producción de combustibles para motores, especial-
mente a la vista de la necesidad de producir volumino-
sas cantidades de gasolinas exentas de plomo con el
fin de aliviar la grave contaminación atmosférica. Las
25 fracciones de queroseno, normalmente utilizadas como

417444



combustibles para reactores en aviación, serán conver-
tidas necesariamente en fracciones de nafta y combusti-
bles para motores. Dicho de modo breve, se requiere una
nueva tecnología para asegurar y proporcionar una uti-
5 lización virtualmente de 100,0% de aceites crudos de
petróleo y de los destilados pesados que se derivan de
los mismos. En la técnica de refinación del petróleo,
esto es denominado con frecuencia como una utilización
hasta "del fondo del barril". La utilización de los acei-
10 tes negros de alto peso molecular precedentemente des-
critos, como manantial de los productos hidrocarbona-
dos líquidos más valiosos, está excluida virtualmente
por las actuales técnicas de refinación, especialmente
a la vista de los elevados contenidos de metales y as-
15 faltenos.

El procedimiento combinado del presente inven-
to se dirige particularmente a la conversión catalíti-
ca de aceites negros para producir hidrocarburos des-
tilables, desulfurados, y para efectuar dicha conver-
20 sión de una manera que dé como resultado un rendimien-
to volumétrico que se aproxime y/o supere el 100,0%.
Ejemplos específicos de aceites negros, ilustrativos
de aquellos a los que es aplicable el presente procedi-
miento, incluyen una fracción de colas de torre de va-
25 cío que tiene una densidad de 7,1^o API, y que contiene

417444



5 4,05 % en peso de azufre y 23,7% en peso de productos asfálticos; un aceite crudo "sometido a destilación pre-
via", que tiene una densidad de 11,0° API y que contiene 10,1% en peso de productos asfálticos y 5,20% en peso de azufre; y un residuo de vacío que tiene una densidad de aproximadamente 8,8° API, que contiene 3,0% en peso de azufre y 4.300 ppm en peso de nitrógeno, y tiene una temperatura de destilación volumétrica de 20,0% de alrededor de 568°C.

10

OBJETOS Y FORMAS DE REALIZACION

15 Un objeto del presente invento es crear un procedimiento catalítico en lecho fijo factible de modo económico y rentable para convertir aceites negros hidrocarbonados en hidrocarburos destilables de menor peso molecular y más bajo margen de puntos de ebullición. Un objeto correlario es hacer máxima la producción de hidrocarburos desulfurados a partir de una cantidad dada de un aceite negro que contiene asfaltenos.

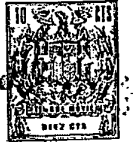
20

Otro objeto es el de crear un procedimiento que proporcione una prolongación de la duración eficaz aceptable en servicio del cuerpo compuesto catalítico empleado en las zonas de reacción de conversión.

25

Por lo tanto, el presente invento comprende un procedimiento para la conversión de una materia pri

417444



ma de carga hidrocarbonada que contiene asfaltenos con el fin de producir productos hidrocarbonados de más bajo punto de ebullición, el cual procedimiento comprende las operaciones de : (a) desasfaltar dicha materia prima de carga con un disolvente selectivo, en una primera zona de extracción con disolvente, en condiciones de extracción seleccionadas para proporcionar (i) una pez asfáltica pobre en disolvente y (ii) una primera fase líquida desasfaltada, rica en disolvente; (b) desresinar al menos una porción de dicha primera fase líquida mediante un disolvente selectivo, en una segunda zona de extracción con disolvente, en condiciones de extracción seleccionadas para proporcionar (i) un concentrado de resinas pobre en disolvente y (ii) una segunda fase líquida desresinada; (c) hacer reaccionar al menos una porción de dicho concentrado de resinas con hidrógeno, en una primera zona de reacción catalítica, en condiciones de hidrocraqueo seleccionadas para convertir resinas en hidrocarburos de menor punto de ebullición; (d) hacer reaccionar al menos una porción de dicha segunda fase líquida desresinada y al menos una porción del fluido saliente de la primera zona de reacción resultante con hidrógeno, en una segunda zona de reacción catalítica, en condiciones de hidrocraqueo seleccionadas para producir productos hidrocar

417444



bonados de menor punto de ebullición; y (e) recuperar dichos productos hidrocarbonados de menor punto de ebullición a partir del fluido saliente de la segunda zona de reacción resultante.

5 Otras realizaciones del presente invento se refieren a condiciones y técnicas de trabajo, a cuerpos compuestos catalíticos para utilizarse en las zonas de reacción de lecho fijo y a disolventes preferentes, y aspectos relacionados. En una forma de realización, la
10 temperatura en la segunda zona de extracción es de 5,5 a 111°C mayor que la temperatura en la primera zona de extracción. En otra forma de realización, al menos una porción del fluido saliente de la primera zona de reacción es introducida en la segunda zona de extracción con
15 disolvente. En todavía otra forma de realización, al menos una primera porción del fluido saliente de la primera zona de reacción es sometida a craqueo térmico, después de lo cual las resinas pesadas son retiradas como un subproducto y el resto es combinado con aceite desag
20 faltado y desresinado que resulta de la segunda zona de extracción con disolventes.

RESUMEN DEL INVENTO.

25 Hasta ahora, cuando se intentaba obtener la máxima recuperación de hidrocarburos destilables desul-

417444



5 furados procedentes de la conversión de material hidro-
carbonado pesado tal como anteriormente se describe, la
principal dificultad con que uno se encontraba implica-
ba una actividad y una estabilidad decrecientes del ca-
talizador que resultaban de la carencia de técnicas de
tratamiento apropiadas que permitiesen las condiciones
severas de trabajo requeridas para convertir productos
no destilables en los productos de menor punto de ebulli-
ción, al tiempo que se efectuase un grado aceptable de
10 hidrodesulfuración. La inestabilidad del catalizador,
cuando se tratan materias primas de carga de aceites ne-
gros en un sistema de reacción de lecho fijo, se debe
también a la presencia del material asfáltico. El mate-
rial asfáltico consiste principalmente en precursores
15 de coque no destilables, de alto peso molecular, inso-
lubles en hidrocarburos ligeros tales como pentano o hep-
tano. Generalmente, el material asfáltico está dispersa-
do en el aceite negro y, cuando se le somete a las con-
diciones de tratamiento requeridas para efectuar la de-
20 sulfuración, tiene la tendencia a aglomerarse y polime-
rizarse, como resultado de lo cual las superficies acti-
vas de los cuerpos compuestos catalíticos son protegi-
das de modo efectivo del material que está siendo trata-
do. Los contaminantes metálicos, asociados con la frac-
25 ción asfáltica de alto punto de ebullición, afectan

417444



desfavorablemente la estabilidad y actividad del catalizador por ser depositados dentro de los lugares catalíticamente activos interiores.

Hasta ahora, cuando se realizaba el tratamiento catalítico en lecho fijo de aceites negros hidrocarbonados, se habían propuesto dos métodos principales: hidrogenación en fase líquida e hidrocrqueo en fase de vapor. En el primer tipo de procedimientos, la materia prima de carga es hecha pasar en sentido ascendente, en mezcla con hidrógeno, dentro de un lecho de catalizador fluidificado y fijo, o una suspensión de catalizador subdividido. Esta técnica es relativamente ineficaz dado que los productos asfálticos están dispersados finamente dentro de la materia prima de carga y es remota la probabilidad de efectuar un contacto simultáneo entre las partículas del catalizador, el hidrógeno requerido para evitar la formación de coque y la molécula asfáltica. Adicionalmente, la retención de productos asfálticos no convertidos, suspendidos en un aceite libre de fase líquida durante un periodo de tiempo extenso, da como resultado fluoculación y aglomeración adicionales. El hidrocrqueo en fase vapor, que requiere un sistema catalítico en lecho fijo, está excluido debido a la extrema desactivación del catalizador como resultado de la deposición de coque sobre éste y de contaminantes metá-

417444



licos dentro del mismo.

El procedimiento combinado, tomado en consideración por el presente concepto del invento, utiliza una zona de desasfaltado con disolvente o de extracción con disolvente para precipitar y eliminar un concentrado asfáltico que contiene metales. Necesariamente debe reconocerse que la tecnología conocida anterior está repleta de una amplia gama de técnicas para efectuar el desasfaltado con disolvente de materias primas de carga hidrocarbonadas que contienen asfaltenos. En el presente caso no se intenta reivindicar un desasfaltado con disolvente aparte de hacerlo en su calidad de elemento integrante del presente procedimiento combinado. Puede emplearse cualquier técnica de desasfaltado con disolvente conocida en la tecnología anterior que sea apropiada, describiéndose seguidamente varios ejemplos de las mismas. En aras de la brevedad, no se intentará describir exhaustivamente la técnica de desasfaltado con disolventes.

Ilustrativa de dicha tecnología anterior es la patente de los Estados Unidos número 1.948.296 (clase 208-4) en que una fracción asfáltica separada es mezclada con un aceite apropiado y es sometida a oxidación para obtener un producto asfáltico particular. Disolventes apropiados incluyen hidrocarburos ligeros del petró

417444



leo tales como nafta, gasolina condensada de gas natural, fracciones ligeras de petróleo que comprenden propano, n-butano e isobutano, ciertos alcoholes, éteres y sus mezclas, etc.

5 La patente de los Estados Unidos número 2.002.004 (clase 208-14) implica un procedimiento de desasfaltado en dos etapas en que la segunda etapa completa la precipitación de asfaltos, que se había efectuado sólo parcialmente en la primera etapa. Tal como anteriormente se ha dicho, los disolventes descritos incluyen nafta, gasolina condensada de gas natural e hidrocarburos normalmente gaseosos, en estado licuado, tales como etano, propano, butanos y sus mezclas, etc.

10 La patente de los Estados Unidos número 2.914.457 (clase 208-79) describe un procedimiento combinado múltiple que implica fraccionamiento, destilación en vacío, desasfaltado con disolventes, hidrogenación y reforma catalítica. De nuevo, los disolventes líquidos de desasfaltado apropiados incluyen hidrocarburos normalmente gaseosos, en estado licuado, tales como propano, n-butano, isobutano, así como también etano, etileno, propileno, n-butileno, isobutileno, pentano, isopentano y mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con el presente invento, la zona de desasfaltado actúa expulsando una pez asfáltica y produ

417444



5 ciendo un aceite desasfaltado que contiene resinas sus-
ceptibles de ser convetidas. Significativamente, las téc-
nicas de la tecnología anterior no distinguen entre el
material asfáltico y las resinas; es decir, los proce-
10 dimientos de la técnica anterior expulsan resinas jun-
tamente con la pez asfáltica. Esto es contrario a la idea
del presente procedimiento combinado, en que al aceite
desasfaltado que contiene resinas es sometido a una téc-
nica de desresinado con disolventes. El concentrado de
15 resinas pobre en disolvente es hecho reaccionar subsi-
guientemente con hidrógeno, en una primera zona de reac-
ción catalítica en condiciones de hidrocraqueo seleccio-
nadas para convertir resinas en hidrocarburos de menor
punto de ebullición. El aceite desasfaltado y desresina-
20 do, preferiblemente en mezcla con los hidrocarburos de
más bajo punto de ebullición procedentes de la conversión
del concentrado de resinas, es hecho reaccionar en una
segunda zona de reacción catalítica en condiciones de hi-
drocraqueo seleccionadas para producir hidrocarburos de
25 menor punto de ebullición adicionales.

 En la presente memoria descriptiva y en las
siguientes reivindicaciones, los términos "desasfaltado"
y "desresinado" designan la expulsión separada de una pez
asfáltica y de un concentrado de resinas a partir de la
25 materia prima de carga de aceite negro. La naturaleza

417444



5 exacta de estas dos fracciones depende ampliamente del
origen del aceite crudo y de las condiciones de extrac
ción que se empleen. En la práctica, el desasfaltado se
refiere en general a una precipitación en una sola eta-
pa aplicada a un residuo que contiene asfaltos, mientras
que el desresinado se refiere a un tratamiento similar
realizado con un residuo esencialmente exento de asfal-
tos. Correspondientemente, el desasfaltado, y el desre-
sinado se aplican a la expulsión de dos fracciones de
10 colas contiguas, sin tener en cuenta su naturaleza exac
ta.

El desasfaltado y el desresinado se llevan a
cabo dentro de la misma gama general de condiciones de
trabajo. Sin embargo, una técnica preferida implica ha-
cer funcionar la zona de desresinado a una temperatura
15 más elevada que la de la zona de desasfaltado, aproxima
damente 5,5 a 111°C mayor, con el fin de recuperar el
concentrado de resina junto con el aceite desasfaltado,
al tiempo que se desecha una pez asfáltica. Las zonas
20 de extracción con disolvente trabajarán a temperaturas
dentro del margen de aproximadamente 10°C a aproxima
damente 316°C, y preferiblemente de aproximadamente 38°C
a aproximadamente 204°C.; la presión será mantenida den
tro del margen de aproximadamente 7 a aproximadamente
25 70 kg/cm² manométricos, y preferiblemente de aproxima

417444



mente 14 a aproximadamente 42 kg/cm² manométricos. La proporción volumétrica de disolvente a aceite se encontrará en general dentro del margen de aproximadamente 2,0 : 1,0 a aproximadamente 30,0 : 1,0. De acuerdo con
5 el presente invento la operación de desresinado empleará una temperatura más elevada y una mayor proporción volumétrica de disolvente a aceite. Por ejemplo, en el caso en el que se emplee propano como disolvente selectivo, el desasfaltado se efectuará con una proporción
10 de disolvente a aceite de 6,0 : 1,0 y a una temperatura de 38°C a 71°C; la zona de desresinado utilizará una proporción de propano a aceite de 10,0 : 1,0 y una temperatura de 60°C a 82°C.

La pez asfáltica expulsada tiene un peso molecular medio dentro del margen de 3.000 a 6.000, y contendrá de 75,0 a 90,0% en peso de los contaminantes metálicos originalmente presentes en la materia prima de carga de alimentación de nueva aportación. El contenido de azufre será aproximadamente el doble del de la materia prima de carga. El concentrado de resina exhibirá
15 un margen de pesos moleculares medios significativamente menores, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 4.000, y contendrá una proporción secundaria de metales; el contenido de azufre será de aproximadamente una vez
20 y media el de la materia prima de carga. Las condiciones
25

417444



de trabajo exactas en las zonas de extracción con disolventes dependerán en general de las características físicas de la materia prima de alimentación así como también del disolvente seleccionado.

5

Un método de trabajo juicioso implica la selección de temperaturas y presiones con el fin de mantener las operaciones de extracción en una fase líquida. Disolventes apropiados incluyen los anteriormente descritos con respecto a las técnicas de desasfaltado de la tecnología anterior. Por lo tanto, se considera que el disolvente estará seleccionado del grupo de hidrocarburos ligeros incluyendo etano, metano, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, neopentano, hexano, isohexano, heptano, las contrapartidas monoolefínicas de los mismos, etc. Además, el disolvente será un fracción de nafta normalmente líquida que contenga hidrocarburos que tenga de aproximadamente 5 a aproximadamente 14 átomos de carbono por molécula, y preferiblemente un destilado de nafta que tenga un punto de ebullición final por debajo de aproximadamente 93°C. La fase normalmente líquida, rica en disolvente, es introducida en un sistema apropiado de recuperación de disolventes, cuyo diseño y funcionamiento se describen ampliamente en la técnica anterior.

10

15

20

25

De acuerdo con el presente procedimiento com-

417444



binado, por lo tanto, el concentrado de resina susceptible de ser convertido es sometido a tratamiento en una zona de reacción separada en condiciones seleccionadas para convertirlo en hidrocarburos de menor punto de ebullición. El esquema permite adicionalmente el tratamiento del aceite desasfaltado y desresinado en la ausencia tanto de asfaltos como de resinas y en condiciones que reflejan mayores rendimientos de productos hidrocarbonados normalmente líquidos. Una técnica de trabajo preferida implica introducir al menos una porción del fluido saliente de concentrado de resina convertido en la zona de desresinado para la recuperación en ella de los productos de menor punto de ebullición juntamente con el aceite desasfaltado normalmente líquido. Luego la mezcla es sometida a tratamiento separadamente en una segunda zona de reacción de hidrocraqueo y/o de hidrotatamiento.

Si bien los cuerpos compuestos catalíticos, dispuestos dentro de la primera y la segunda zonas de reacción, pueden ser de características físicas y químicas diferentes en muchos casos, esto no constituye ninguna característica esencial del presente invento, y por lo tanto los cuerpos compuestos catalíticos pueden ser idénticos entre sí. Independientemente de ello, los cuerpos compuestos catalíticos utilizados en el presen-

417444



5 te procedimiento combinado comprenden componentes metá-
licos seleccionados de los metales de los grupo VI-B y
VIII de la Tabla Periódica, así como compuestos de los
mismo. Por lo tanto, de acuerdo con la "Tabla Periódica
5 de los Elementos", E. H. Sargent and Company, 1964, com-
ponentes metálicos apropiados son los seleccionados del
grupo que consiste en cromo, molibdeno, wolframio, hie-
rro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, pa-
ladio y platino. Adicionalmente, recientes investigacio-
10 nes han indicado que los cuerpos compuestos catalíticos,
especialmente para la utilización en la conversión de
materias primas de carga de alimentación con un conteni-
do excesivamente grande de azufre, son mejorados median-
te la incorporación de un componente de zinc, estaño y/o
15 bismuto. Estos últimos tres componentes metálicos son
utilizados más ventajosamente, en el presente invento,
como una parte del cuerpo compuesto catalítico seleccio-
nado para someter a tratamiento el concentrado de resi-
nas.

20 En la presente memoria descriptiva y en las
reivindicaciones que siguen, la utilización del término
"componentes", cuando se refiere al metal o metales ac-
tivos como catalizadores, se pretende que abarque la
existencia del metal en forma de un compuesto, tal como
25 un óxido, sulfuro, etc., o en el estado elemental. Inde

417444



pendientemente de ello, las concentraciones de componentes metálicos se calculan como si el metal existiese dentro del cuerpo compuesto en el estado elemental. Si bien ni la composición exacta ni el método de producción de

5 los diversos cuerpos compuestos catalíticos se consideran que son esenciales para el presente invento, se prefieren determinados aspecto. Por ejemplo, dado que la materia prima de carga para el presente procedimiento

10 tiene generalmente una naturaleza con alto punto de ebullición, se prefiere que los componentes metálicos activos como catalizadores posean la propensión a efectuar reacciones de hidrocraqueo al tiempo que favorezcan simultáneamente la conversión de compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. La concentración

15 del componente metálico o componentes metálicos activos depende principalmente del metal particular así como también de las características físicas y/o químicas de las materias primas de carga. Por ejemplo, los componentes metálicos del grupo VI-B están presentes en general

20 en una cantidad dentro del margen de aproximadamente 4,0% a aproximadamente 30,0% en peso, los metales del grupo del hierro están presentes en una cantidad dentro del margen de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 10,0% en peso, mientras que los metales nobles del grupo VIII

25 están presentes en general en una cantida dentro del marg

417444



gen de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% en peso. En los casos en que se emplee un componente de zinc, estaño y/o bismuto, éste estará presente en general en una cantidad dentro del margen de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,0% en peso. Todas las concentraciones se calculan como si los componentes metálicos se presentasen dentro del cuerpo compuesto catalítico en el estado elemental.

El material de soporte poroso, con el cual se combinan el componente metálico o los componentes metálicos activos como catalizadores, comprende un óxido inorgánico refractario del carácter que se describe ampliamente en la bibliografía. Cuando es del tipo amorfo, se prefiere alúmina o alúmina en combinación con alrededor de 10,0 % a aproximadamente 90,0 % en peso de sílice. Cuando se someten a tratamiento materias primas de carga más pesadas que contienen una cantidad importante de hidrocarburos que tienen puntos de ebullición normales por encima de una temperatura de alrededor de 510°C, y en particular el concentrado de resinas, puede ser apropiado utilizar un material de soporte que comprenda un aluminosilicato cristalino, o un tamiz molecular zeolítico. En muchos casos, dicho material de soporte será utilizado para el tratamiento del aceite desasfaltado en mezcla con el fluido saliente de concentrado de resi-

417444



nas. Materiales zeolíticos apropiados incluyen mordeni
ta, faujasita, tamices moleculares del Tipo A o Tipo U,
etc. y éstos pueden ser empleados en un estado sustan-
cialmente puro; sin embargo, es entiendo que el material
5 zeolítico puede estar incluido dentro de una matriz amor-
fa tal como de sílice, alúmina y mezclas de alúmina y
sílice. Entra en consideración además que los cuerpos
compuestos catalíticos pueden tener incorporado en ellos
un componente halogenado, siendo seleccionado dicho com-
10 ponente del grupo que consiste en flúor, cloro, yodo,
bromo y mezclas de los mismos. El componente halogenado
estará incorporado en el material de soporte de manera
tal que dé como resultado un cuerpo compuesto catalíti-
co final que contenga de aproximadamente 0,1% a aproxi-
15 madamente 2,0% en peso, de nuevo calculado como el ele-
mento.

Un cuerpo compuesto catalítico particularmen-
te preferido, para utilizarse en la primera zona de reac-
ción en que se somete a tratamiento el concentrado de
20 resina, es el descrito en la patente de los Estados Uni-
dos número 3.640.817 (clase 208-59). Dicho de modo bre-
ve, este cuerpo compuesto catalítico es descrito como
teniendo más de 50,0% del volumen de macroporos caracte-
rizado por poros con diámetros de poros mayores de apro-
25 ximadamente 1.000 Angstroms. Este cuerpo compuesto cata-

417444



lítico contendrá, además de alúmina y sílice, fosfato de boro en la cantidad de aproximadamente 5,0% a aproximadamente 30,0% en peso.

5 Los componentes metálicos pueden ser incorporados dentro del cuerpo compuesto catalítico de cualquier manera apropiada incluyendo la precipitación conjunta o gelificación conjunta con el material de soporte, intercambio iónico o impregnación del material de soporte o durante un método de extrusión conjunta. Después de la
10 incorporación de los componentes metálicos, el cuerpo compuesto catalítico es secado y sometido a una técnica de calcinación u oxidación a alta temperatura a temperaturas desde aproximadamente 399°C a aproximadamente 704°C. Cuando se utiliza un aluminosilicato cristalino dentro
15 del material de soporte, el límite superior para la técnica de calcinación es preferiblemente de alrededor de 538°C.

Con respecto a las condiciones de trabajo impuestas a las zonas de reacción catalíticas, éstas se
20 seleccionan principalmente para efectuar la conversión de compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. La segunda zona de reacción funcionará generalmente en condiciones de trabajo que proporcionen una mayor severidad de trabajo, si bien no es necesariamente
25 esencial dicha técnica. La posibilidad de variación en

417444



la severidad de trabajo entre las dos zonas de reacción puede obtenerse mediante el ajuste de la presión, de la temperatura máxima del lecho catalítico y de las velocidades espaciales horarias de líquido. El trabajo de mayor severidad dentro de la segunda zona de reacción se efectuará normalmente con una presión acrecentada, una temperatura acrecentada máxima de lecho catalítico y con una velocidad espacial horaria de líquido algo reducida, o con alguna combinación de estos parámetros.

Con las excepciones que arriba se han indicado, márgenes apropiados para las diversas variables de trabajo serán generalmente los mismos para ambos sistemas de reacción. Así, la presión se encontrará generalmente dentro del margen de aproximadamente 14 a aproximadamente 210 kg/cm^2 , la concentración de hidrógeno será de aproximadamente 14.150 a aproximadamente 849.000 litros en condiciones normales por barril de 119 litros de carga de alimentación, la temperatura máxima del lecho catalítico oscilará entre aproximadamente 316°C y aproximadamente 482°C , y la velocidad espacial horaria de líquido variará entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 2,50. A la vista del hecho de que las reacciones que se efectúan en cada una de ambas zonas de reacción son principalmente de naturaleza exotérmica, se encontrará un gradiente de temperatura creciente según va

417444



yan atravesando los reaccionantes el lecho catalítico. Las técnicas de trabajo preferidas imponen que el gradiente de temperatura acrecentado sea limitado a aproximadamente un máximo de 56°C y, con el fin de controlar el gradiente de temperatura, entra dentro del alcance del presente invento emplear corrientes de enfriamiento rápido, bien sea normalmente líquidas, bien sea normalmente gaseosas, introducidas en uno o más lugares intermedio del lecho catalítico.

10 Otras condiciones y técnicas de trabajo preferidas se indicarán en unión con la siguiente descripción del presente procedimiento. Al describir adicionalmente este procedimiento combinado, se hará referencia a los dibujos anejos, que ilustran una forma de realización específica. En los dibujos, la realización se presenta a modo de un diagrama de flujo, u organigrama, simplificado en el que se han omitido detalles tales como compresores, bombas, elementos de calefacción y refrigeración, instrumentación y controles, circuitos de intercambio de calor y recuperación de calor, sistemas de válvulas, conducciones de puesta en marcha y accesorios similares, por no ser esenciales para la comprensión de las técnicas implicadas. La utilización de dichos diversos accesorios, con el fin de modificar el procedimiento, entra dentro de los conocimientos de un experto en

417444



la materia, y su utilización no retirará al procedimiento resultante del alcance y espíritu de las reivindicaciones que siguen.

5 Con los fines de demostrar la forma de realización ilustrada, los dibujos serán descritos en relación con la conversión de una materia prima de carga de fracción de colas de vacío en una unidad a escala comercial. Se entiende que la materia prima de carga, las composiciones de las corrientes, las condiciones de trabajo, el diseño de los aparatos fraccionadores, separadores y similares son sólo ilustrativos, y pueden ser hechos variar ampliamente sin apartarse del espíritu del presente invento.

10

15 DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Haciendo referencia ahora a los dibujos, la forma de realización ilustrada será descrita en unión con una unidad a escala comercial diseñada para producir una cantidad máxima de productos hidrocarbonados destilables, sustancialmente desulfurados, a partir de la fracción de colas de vacío que tiene una densidad de aproximadamente 10,1º API. Otras propiedades pertinentes de la materia prima de carga de fracción de colas de vacío incluyen una concentración de azufre de 3,08 % en peso, 3.300 ppm de nitrógeno, 186 ppm en peso de ní-

20

25

417444



quel y vanadio y 5,2 % de material asfáltico insoluble en heptano.

La materia prima de carga de fracción de co-
las de vacío, en una cantidad de aproximadamente 100.000
5 barriles por día es introducida, por la conducción 1, en
el desasfaltador 2, en donde entra en contacto en contra
corriente con un disolvente a base de pentano que es in-
troducido por la conducción 3. La proporción volumétri-
ca de disolvente a materia prima de carga es de 3,0, y
10 se mantiene un trabajo en fase líquida en el desasfalta-
dor 2 a una temperatura de 146°C y una presión de 28
kg/cm² manométricos. Una pez asfáltica, en una cantidad
de aproximadamente 14,92% en peso es retirada como una
fase pobre en disolvente en la conducción 4, mientras
15 que un aceite desasfaltado, que contiene un concentrado
de resinas, es retirada por la conducción 5. El aceite
desasfaltado, que tiene una densidad de aproximadamen-
te 13,3° API, y que contiene 50,0 ppm en peso de meta-
les, es introducido en el desresinador 7 en mezcla con
20 un fluido saliente de concentrado de resinas proceden-
te de la conducción 6, cuyo manantial se describe segui-
damente. Un disolvente a base de pentano, adicional, aña-
dido para dar una proporción volumétrica con relación al
aceite desasfaltado de 6,0, es introducida por la con-
25 ducción 8, y el desresinador es mantenido a una tempe-

417444



ratura de 160°C y a una presión de aproximadamente 28 kg/cm² manométricos.

Un concentrado de resinas pobre en disolvente, en una cantidad de aproximadamente 27.000 barriles [≠] por día es retirado por vía de la conducción 9, y es in 5 troducido de este modo en el reactor de lecho fijo 10. El concentrado de resina es mezclado con hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 212.250 litros en condi 10 ciones normales por barril, y la mezcla penetra en el reactor 10 a una temperatura de 371°C (el gradiente de temperatura creciente es mantenido en 28°C) y a una pre 15 sión de aproximadamente 210 kg/cm² monométricos; la velocidad espacial horaria de líquido, basada sólo en material de alimentación de nueva aportación excluyendo el producto de recirculación líquido, es de 0,5. El reac 20 tor 10 contiene un cuerpo compuesto catalítico similar al descrito en la patente de los Estados Unidos anteriormente mencionada número 3.640.817 (clase 208-59). En el presente caso el catalizador es un cuerpo compuesto a 25 base de 66,90% en peso de alúmina, 7,90% de sílice, 7,20% de fosfato de boro, 2,0% de níquel y 16,0% en pe so de molibdeno. Los rendimientos de producto y la dis tribución de componentes del fluido saliente del concen trado de resinas se presentan en la siguiente Tabla I.

En la práctica real, la porción del fluido sa

417444



liente de producto, tal como se muestra en la Tabla I, que hierve por debajo de aproximadamente 343°C, será eliminada y recuperada antes de recircular la porción remanente que hierve a más de 343°C a través de la con-

5 ducción 6 dentro de la zona de desresinado 7. Las resinas que contienen metales, pesadas, son retiradas, por la conducción 11, en una cantidad de aproximadamente 7,46% en peso de la alimentación de nueva aportación de

10 fracción de colas de vacío. El aceite desasfaltado, incluyendo los 21.338 barriles por día del fluido saliente de concentrado de resinas que hierve por encima de 343°C, es retirado por la conducción 12 y es introduci-

do de este modo, en la cantidad total de 81.338 barriles por día en el reactor 13.

15 (≠) Se entienden los "barriles" como el equivalente a 119 litros.

417444



Tabla I.- Fuído saliente de concentrado de resinas.

<u>Componente</u>	<u>% en peso^(*)</u>	<u>% en volumen</u>	<u>Barriles/día</u>
Amoníaco	0,11	-	-
Sulfuro de hidrógeno	2,41	-	-
Metano	0,49	-	-
Etano	0,45	-	-
Propano	0,56	-	-
Butanos	0,57	1,05	284
Pentanos	0,44	0,74	200
Hexanos	0,69	1,06	286
Heptano-176°C	2,89	4,03	1.773
176°C - 288°C	9,90	12,53	3.383
288°C - 343°C	9,18	11,03	2.978
343°C - mayor	74,02	79,03	21.338

(*) Incluye un consumo de hidrógeno de 1,71%.

El reactor 13 contiene un cuerpo compuestos catalítico a base de 1,9% en peso de níquel y 14,0% en peso de molibdeno combinado con un material de soporte amorfo a base de 33,0% en peso de sílice y 67,0% en peso de alúmina. La carga en el reactor 13 tiene una densidad de 16,9° API, un contenido de azufre de 2,01 % en peso, un contenido de nitrógeno de 2.900 ppm y sólo contiene 3,0

417444



ppm de contaminantes metálicos. El material de alimentación es mezclado con aproximadamente 367.900 litros en condiciones normales de hidrógeno por barril y entra en contacto con el catalizador con una velocidad espacial horaria de líquido de 0,35. La temperatura máxima en el lecho catalítico es controlada con un valor de 413°C y la presión es mantenida en un nivel de 210 kg/cm² monométricos. La porción del fluido saliente de producto normalmente líquido, que hierve por encima de 371°C, es recirculada al reactor 13 para dar una proporción de alimentación líquida combinada de 1:11. El resto es enviado a través de la conducción 14 a instalaciones apropiadas de separación con el fin de recuperar diversas corrientes de productos. Los rendimientos y la distribución de componentes del fluido saliente procedente del reactor 13 se presentan en la siguiente Tabla II:

417444



TABLA II - fluido saliente de producto del reactor 13

<u>Componente</u>	<u>% en peso (⊘)</u>	<u>% en volumen</u>	<u>Barriles/día</u>
Amoniaco	0,35	-	-
Sulfuro de hidrógeno	2,14	-	-
Metano	0,34	-	-
Etano	0,55	-	-
Propano	1,11	-	-
Butanos	2,20	3,65	2.969
Pentanos	1,76	2,68	2.180
Hexanos	2,21	3,04	2.473
Heptano-176°C	13,79	17,34	14.104
176°C-288°C	45,80	51,88	42.198
288°C-371°C	32,85	36,22	29.461

(⊘) Incluye un consumo de hidrógeno de 3,01% en peso.

Los rendimientos volumétricos globales, incluyendo butanos, basados en los 100.000 barriles por día de materia prima de carga de fracción de colas de vacío de nueva aportación, se presentan en la siguiente Tabla III:

417444



TABLA III : Rendimientos volumétricos globales (x)

<u>Componente</u>	<u>% en volumen</u>	<u>Barriles/día</u>
Butanos	3,25	3.253
Pentanos	2,38	2.380
Hexanos	2,76	2.759
Heptano-176°C	15,88	15.877
176°C-288°C	45,58	45.581
288°C-371°C	32,44	32.439
TOTALES :	102,30	102.289

(x) Basado en 100.000 barriles por día de alimentación de nueva aportación

Se observará inmediatamente que el presente procedimiento combinado produce un rendimiento volumétrico de 102,3% de hidrocarburos normalmente líquidos, basado en la cantidad de materia prima de carga de alimentación de nueva aportación, a pesar de la producción como subproductos de 14,92% en peso de la pez asfáltica y de 7,46% en peso de las resinas metálicas pesadas, pudiéndose utilizar ambos materiales en asfalto para carreteras. El análisis indica que todas las corrientes están sustancialmente libres de azufre y que la corriente de heptano-176°C, que tiene una densidad de aproximadamente 55,0° API, contiene 7,0% de compuestos aromáti-

417444



cos, 60,0% de naftenos y 33,0% de parafinas. Tal como se reconocerá, ésta constituye una materia prima de carga de alimentación excelente para una unidad de reforma catalítica.

5 Tal como se ha descrito anteriormente, en una forma de realización alternativa del presente invento, el fluido saliente procedente de la primera zona de reacción catalítica puede ser sometido a craqueo térmico. En esta forma de realización, el fluido saliente del reactor en la conducción 6 entrará normalmente en un separador en caliente mantenido sustancialmente a la misma presión que en la primera zona de reacción catalítica. Una fase de vapor será retirada del separador en caliente y será mezclada eventualmente con el aceite desasfaltado y desresinado en la conducción 12. Líquido procedente del separador en caliente será retirado y cargado a un serpentín térmico, no mostrado. La zona de reacción de craqueo térmico trabaja generalmente a una presión reducida, de aproximadamente 14 a 35 kg/cm² manométricos y a una temperatura de 371 a 510°C. El fluido saliente procedente de la zona de craqueo térmico puede ser introducido luego en una columna de evaporación súbita en vacío mantenida a aproximadamente 20 a 60 mm de Hg absolutos. La zona de evaporación súbita en vacío, no mostrada, concentra resinas pesadas que contienen me

10

15

20

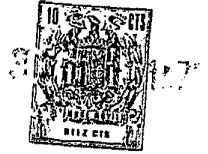
25

417444



5 tales como una corriente de subproducto al mismo tiempo que recupera hidrocarburos destilables como una fase principalmente en forma de vapor. La fase en forma de vapor recuperada de la zona de evaporación súbita en vacío puede ser luego mezclada con el aceite desasfaltado y desresinado en la conducción l2, y sometida a tratamiento ulterior.

417444



REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento para la conversión de una materia prima de carga hidrocarbonada que contiene asfaltenos con el fin de producir productos hidrocarb

5 bonados de menor punto de ebullición, el cual procedimiento comprende las operaciones de : (a) desasfaltar dicha materia prima de carga con un disolvente selecti

10 vo, en una primera zona de extracción con disolvente, en condiciones de extracción seleccionadas para propor

15 cionar (i) una pez asfáltica pobre en disolventes y (ii) una primera fase líquida desasfaltada, rica en disolven

tes; (b) desresinar al menos una porción de dicha primera fase líquida con un disolvente selectivo, en una segunda zona de extracción con disolvente, en condicio

nes de extracción seleccionadas para proporcionar (i) un concentrado de resinas pobre en disolvente y (ii) una

segunda fase líquida desresinada; (c) hacer reaccionar al menos una porción de dicho concentrado de resinas con hidrógeno, en una primera zona de reacción catalítica,

24-7-73

- 34 -

417444



en condiciones de hidrocrqueo seleccionadas para convertir resinas en hidrocarburos de menor punto de ebullición; (d) hacer reaccionar al menos una porción de dicha segunda fase líquida desresinada y al menos una
5 porción del primer fluido saliente de la zona de reacción resultante con hidrógeno, en una segunda zona de reacción catalítica, en condiciones de hidrocrqueo seleccionadas para producir hidrocarburos de menor punto de ebullición; y (e) recuperar dichos productos hidro-
10 carbonados de menor punto de ebullición a partir de los resultantes fluidos salientes de la primera y de la segunda zonas de reacción.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, en que la temperatura en la segunda zona de extracción es mayor que la temperatura en la primera zona de
15 extracción.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
1ª o 2ª, en que al menos una porción del fluido saliente de la primera zona de reacción es introducida en la
20 segunda zona de extracción con disolvente.

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 3ª, en que los disolventes selectivos en la primera y en la segunda zonas de extracción
comprenden un hidrocarburo ligero que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono por
25

24-7-73

417444



molécula.

5 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en que los disolventes selectivos son fracciones de nafta normalmente líquidas, que contienen hidrocarburos que poseen aproximadamente 5 a aproximadamente 14 átomos de carbono por molécula.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en que las fracciones de nafta tienen puntos de ebullición finales por debajo de aproximadamente 93°C.

10 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en que las condiciones de hidrocraqueo en la primera y en la segunda zonas de reacción incluyen una presión de aproximadamente 35 a 350 kg/cm² manométricos, una concentración de hidrógeno de aproximadamente 28.000 a 849.000 litros en condiciones normales por barril de 119 litros, una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,50 y una temperatura máxima del lecho catalítico de aproximadamente 316 a 482°C.

20 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que la primera y la segunda zonas de reacción contienen un cuerpo compuesto catalítico a base de un material de soporte poroso, un componente metálico del grupo VIB y un componente metálico del grupo VIII.

25

24-7-73

- 36 -

417444

31



5 9^a.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, en que al menos una porción del fluido saliente de la primera zona de reacción es hecha reaccionar adicionalmente en una tercera zona de reacción no catalítica a una presión de aproximadamente 14 a 35 kg/cm² manométricos y a una temperatura de aproximadamente 371°C hasta 510°C, y al menos una porción del fluido saliente de producto craqueado térmicamente resultante es cargada, juntamente con al menos una porción de la segunda fase líquida desresinada, en la segunda zona de reacción catalítica.

10 10^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UNA MATERIA PRIMA DE CARGA HIDROCARBONADA QUE
15 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.

20

25

30.7.73
MCM

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke at the end.

417444



Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL. 1973

P.A.

Fernando de Elcáburu
Por Deber

30.7.73
MCM

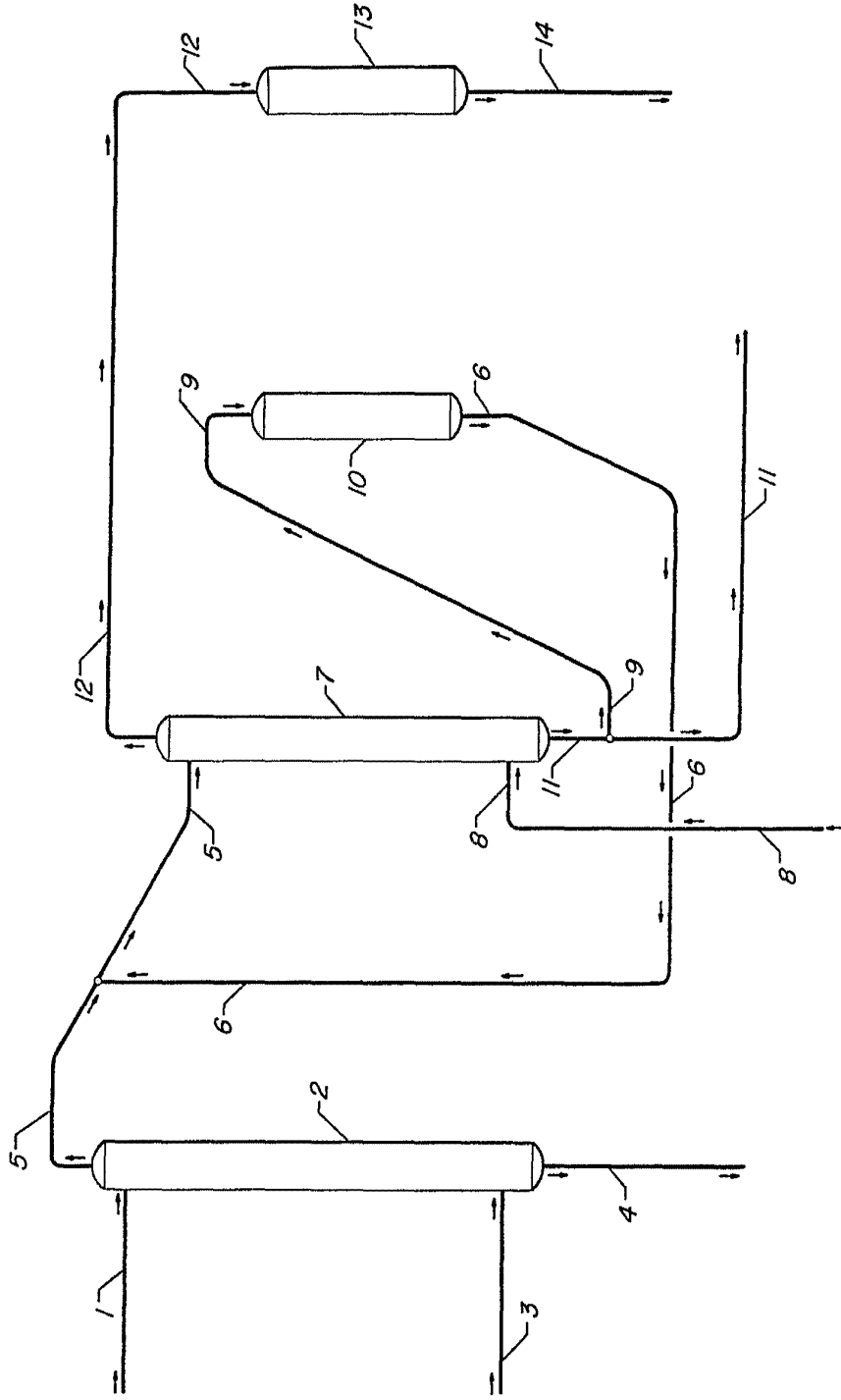
- 38 -

SPAIN

I/I

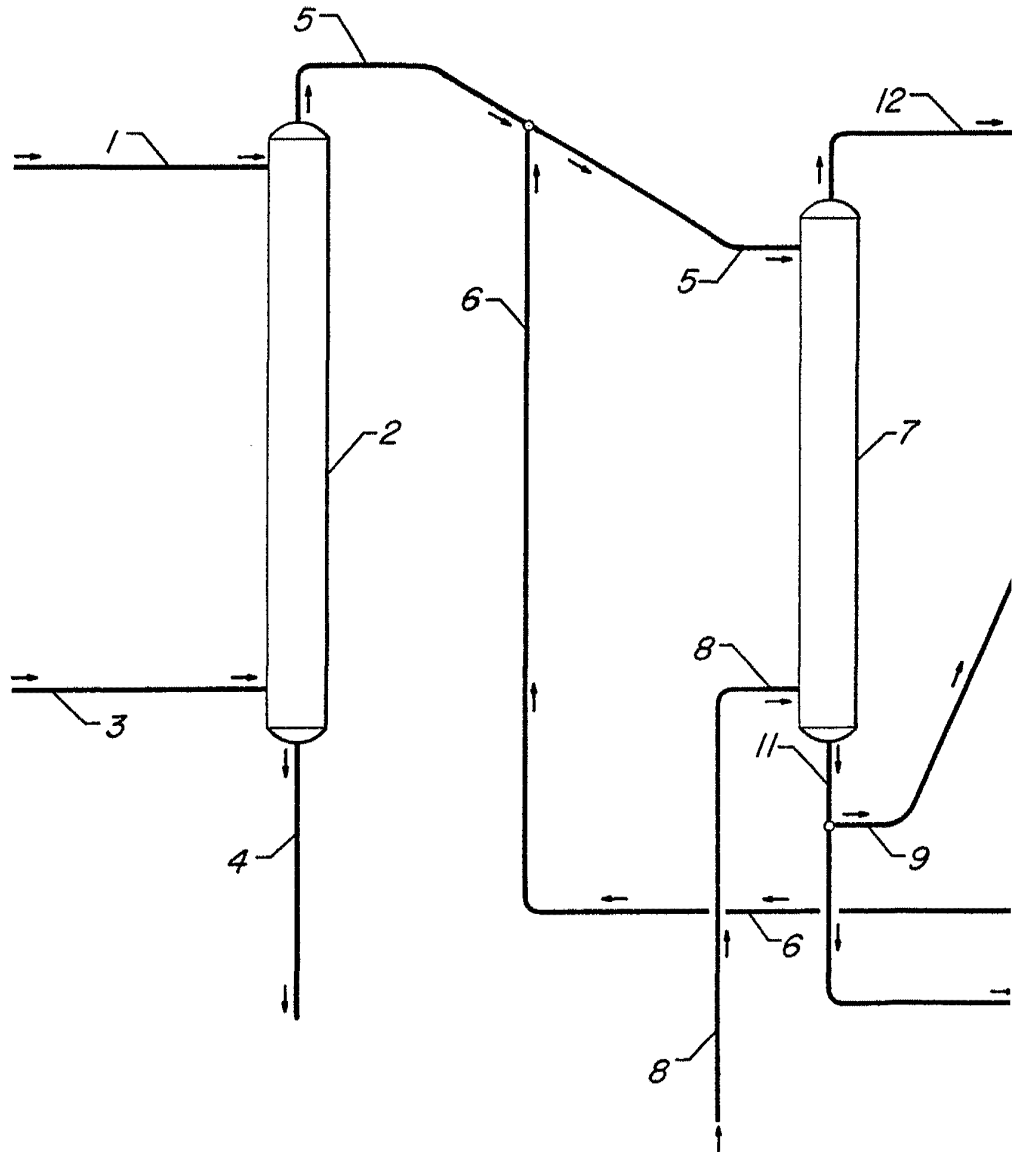
417444

417444



AMS

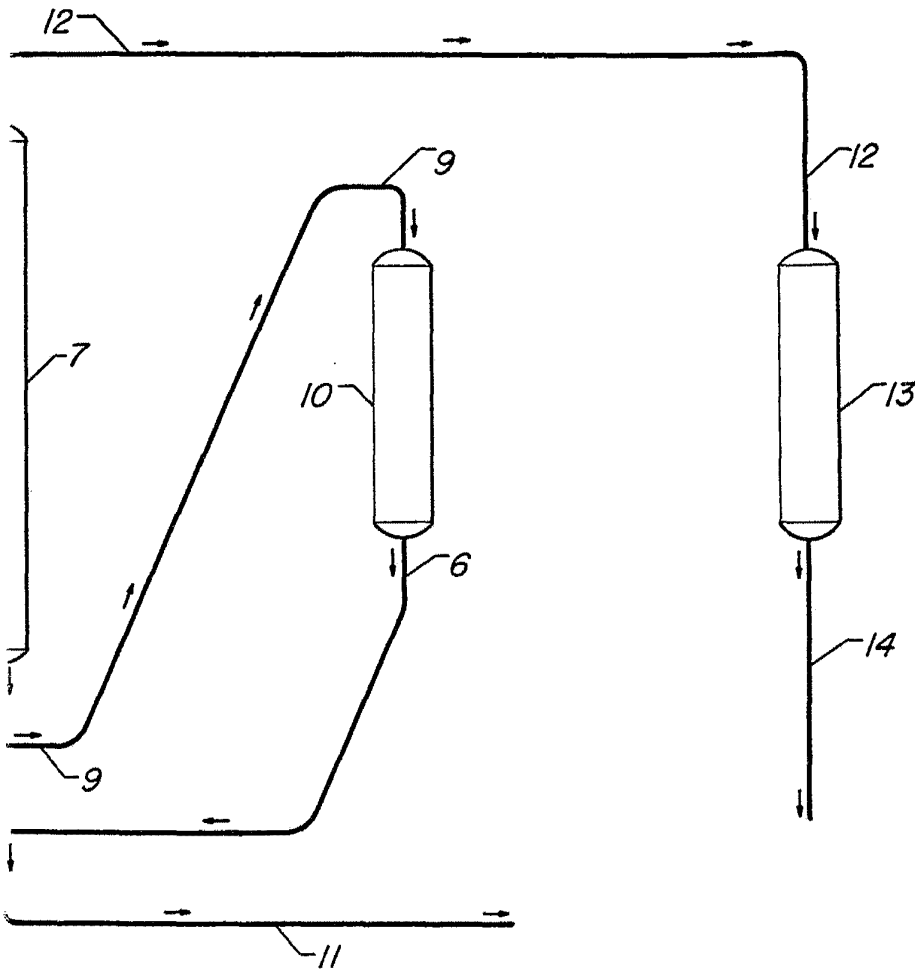
417444



417444



73



Handwritten signature or initials