

438111

C106

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR PRODUCTOS HIDROCARBONADOS
ENRIQUECIDOS A PARTIR DE UN MATERIAL CARBONACEO.

Solicitante: STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 200 East Randolph Drive, Chicago,
Illinois 60601, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para recuperar productos hidrocarbonados enriquecidos,
a partir de un material carbonáceo seleccionado del
grupo consistente en sólidos de pizarra bituminosa,
sólidos de arena impregnada de brea, sólidos de carbón

5 y una fracción hidrocarbonada, poniendo en contacto el material carbonáceo con un fluido denso que contiene agua, a una temperatura del orden de 316 a 482°C aproximadamente, en ausencia de hidrógeno suministrado y en ausencia o presencia de un sistema catalítico suministrado exteriormente.

10 Una técnica prometedora para la recuperación de hidrocarburos a partir de materiales carbonáceos, consiste en un proceso denominado extracción con fluidos densos. La separación por extracción con fluidos densos a temperaturas elevadas, constituye un campo que relativamente se encuentra sin explorar. Los principios básicos de la extracción con fluidos densos a temperaturas elevadas, se indican en la manografía "The Principles of Gas Extraction" de P.F.M. Paul y W.S. Wise, publicado por Mills and Boon Limited en Londres, 15 1971, de la cual los capítulos 1 a 4 se incorporan aquí con fines de referencia. El fluido denso puede ser o bien un líquido o bien un gas denso que tiene una densidad similar a la de un líquido.

20 La extracción con fluidos densos depende de los cambios en las propiedades de un fluido (en particular la densidad del fluido) debido a cambios en la presión. A temperaturas por debajo de su temperatura crítica, la densidad de un fluido varía de un modo funcional escalonado con los cambios en la presión. Tales transiciones fuertes 25 en la densidad están asociadas con las transiciones vapor-líquido. A temperaturas por encima de la temperatura crítica de un fluido, la densidad del fluido incrementa casi linealmente con la presión, tal y como se establece por la ley de los gases ideales, si bien las desviaciones de la 30 linealidad son notables a presiones superiores. Dichas des-

viaciones son más marcadas a medida que la temperatura del fluido se acerca a su temperatura crítica, permaneciendo aún por encima.

5 Si un fluido se mantiene a una temperatura por debajo de su temperatura crítica y se encuentra a su presión de vapor saturado, se encontrarán dos fases en equilibrio entre sí, líquido X de densidad C y vapor Y de densidad D. El líquido de densidad C poseerá un cierto poder disolvente. Si el mismo fluido se mantiene entonces a una temperatura particular por encima de su temperatura crítica y si se comprime hasta la densidad C, entonces puede esperarse que el fluido comprimido posea un poder disolvente similar al de el líquido X de densidad C. Se podría conseguir un poder disolvente similar a una temperatura incluso superior mediante una compresión incluso superior del fluido a la densidad C. Sin embargo, a causa del comportamiento no ideal del fluido cerca de su temperatura crítica, resultará más eficaz un incremento particular en la presión para incrementar la densidad del fluido cuando la temperatura se encuentra ligeramente por encima de la temperatura crítica que cuando la temperatura se encuentra bastante por encima de la temperatura crítica del fluido.

10

15

20

Estas simples consideraciones conducen a la sugerencia de que a una presión determinada y a una temperatura por encima de la temperatura crítica de un fluido comprimido, el poder disolvente del fluido comprimido deberá ser superior cuanto más baja sea la temperatura y que, a una temperatura dada por encima de la temperatura crítica del fluido comprimido, el poder disolvente del fluido comprimido será superior a medida que lo es la presión.

25

30

Aunque se han encontrado tales efectos disolventes útiles por encima de la temperatura crítica del disolvente fluido, no es esencial que la fase disolvente se mantenga por encima de su temperatura crítica. Solamente es esencial que el disolvente fluido se mantenga a una presión suficientemente alta para que su densidad sea elevada. Por lo tanto, los fluidos líquidos y fluidos gaseosos que se mantienen a presiones elevadas y tienen densidades similares a las de los líquidos, constituyen unos disolventes útiles en las extracciones con fluidos densos a temperaturas elevadas.

La base de la separación por extracción con fluidos densos a temperaturas elevadas, consiste en que un sustrato se pone en contacto con un fluido denso comprimido a una temperatura elevada, se disuelve material del sustrato en la fase fluida, se aísla entonces la fase fluida que contiene este material disuelto y por último la fase fluido aislada se descomprime hasta un punto en donde se destruye el poder disolvente del fluido y en donde el material disuelto se separa como un sólido o líquido.

Se han sugerido ciertas condiciones generales, en base a correlaciones empíricas, con respecto a las condiciones para conseguir una elevada solubilidad de sustrato en fluidos densos comprimidos. Por ejemplo, el efecto disolvente de un fluido denso, comprimido, depende de las propiedades físicas del disolvente fluido y del sustrato. Esto sugiere que fluidos de diferente naturaleza química, pero propiedades físicas similares, se comportarían de un modo similar como disolventes. Un ejemplo consiste en el descubrimiento de que el poder disolvente de etileno y dióxido

de carbono comprimidos es similar.

En adición, se ha llegado a la conclusión de que deberá obtenerse una extracción con fluidos densos más eficaz con un disolvente cuya temperatura crítica se encuentre próxima a la temperatura de extracción que con un disolvente cuya temperatura crítica se encuentre alejada de la temperatura de extracción. Por otra parte, y puesto que el poder disolvente del fluido denso comprimido deberá ser superior cuanto menor sea la temperatura, y puesto que la presión de vapor del material a extraer deberá ser superior a medida que lo es la temperatura, la elección de la temperatura de extracción deberá estar comprometida entre estos efectos opuestos.

Son posibles varios modos de hacer un uso práctico de la extracción con fluidos densos, siguiendo la analogía de procedimientos de separación convencionales. Por ejemplo, tanto la etapa de extracción como la etapa de descompresión proporcionan un alcance considerable para efectuar separaciones de mezclas de materiales. Se pueden emplear condiciones suaves para extraer primero los materiales más volátiles y utilizar entonces condiciones severas para extraer los materiales menos volátiles. La etapa de descompresión puede realizarse también en una sola etapa o en varias etapas, de modo que las especies disueltas menos volátiles se separen primero. El grado de extracción y recuperación de producto tras la descompresión, se puede controlar seleccionando un disolvente fluido adecuado, ajustando la temperatura y presión de la extracción o descompresión y alterando la relación de sustrato a disolvente fluido que se carga al recipiente de extracción.

En general, la extracción con fluidos densos a temperaturas elevadas se puede considerar, por otra parte, como una alternativa de la destilación y, por otra parte, de la extracción con disolventes líquidos a temperaturas inferiores. Una considerable ventaja de la extracción con fluidos densos con respecto a la destilación, consiste en que la primera permite el procesado de sustratos de baja volatilidad. La extracción con fluidos densos ofrece incluso una alternativa a la destilación molecular, pero con tales concentraciones elevadas en la fase fluida densa que se traducirán en una marcada ventaja en el rendimiento. La extracción con fluidos densos sería de un uso particular cuando se hallan de procesar sustratos propensos al calor, puesto que la extracción en la fase fluida densa se puede efectuar a temperaturas bien por debajo de las requeridas en la destilación.

Una ventaja considerable de la extracción con fluidos densos a temperaturas elevadas, con respecto a la extracción con líquidos a temperaturas inferiores, es que el poder disolvente del disolvente fluido comprimido se puede controlar continuamente ajustando la presión en lugar de la temperatura. Disponiendo de un medio para controlar el poder disolvente por los cambios de presión, se puede proporcionar un nuevo avance y alcance a los procedimientos de extracción con disolvente.

Zhuze fue aparentemente el primero en aplicar la extracción con fluidos densos en operaciones de ingeniería química en un esquema para desalfaltizar fracciones de petróleo utilizando como gas una mezcla de propano-propileno, tal y como se indica en Vestnik Akad. Nauk S.S.S.R. 29 (11),

47-52 (1959) y en Petroleum (Londres) 23, 298-300 (1960)

Además del trabajo de Zhuze, se han encontrado diversos intentos de aplicar las técnicas de extracción con fluidos densos a sustratos del interés comercial. La patente británica No. 1.057.911 (1964) describe los principios de extracción con gases en términos generales, enfatiza su uso como una técnica de separación complementaria a la extracción con disolventes y destilación y subraya la operación en etapas múltiples. La Patente británica No. 1.111.422 (1965), se refiere al uso de técnicas de extracción con gas para la elaboración de fracciones pesadas de petróleo. Una característica de interés particular es la separación de materiales en productos residuales y extractos, estando estos últimos libres de contaminantes inorgánicos objeccionables, tal como vanadio. En esta patente se menciona también la ventaja de enfriar el disolvente gaseoso a temperaturas subcríticas antes de su reciclaje. Esto lo convierte a la forma líquida que requiere menos energía para su bombeo contra la cabeza hidrostática en el reactor que la que requiere un gas. Las Patentes francesas 1.512.060 (1967) y 1.512.061 (1967) mencionan el uso de la extracción con gases sobre fracciones de petróleo. En principio, estas patentes parecen seguir la dirección de un trabajo ruso anterior.

En adición, existen otras referencias para recuperar fracciones hidrocarbonadas líquidas de materiales carbonáceos, mediante procedimientos que utilizan agua. Por ejemplo la Patente USA No. 3.051.644 (1962) de Friedman et al. describe un procedimiento para la recuperación de aceite a partir de pizarra bituminosa, que comprende someter las partículas de pizarra bituminosa, dispersadas en vapor de agua,

a un tratamiento con vapor de agua a una temperatura del orden de 371 a 482°C y a una presión del orden de 70 a 210 kg/cm² monométricos. El aceite de la pizarra bituminosa se extrae en forma de vapor en mezcla con vapor de agua.

5 La Patente USA No. 2.665.238 (1954) de Truitt et al., describe un método de recuperación de aceite a partir de pizarra bituminosa, que comprende tratar la pizarra con agua en una gran cantidad que se aproxima al peso de la pizarra, a una temperatura superior a 260°C y bajo una presión superior a 70 kg/cm². La cantidad de aceite recuperado incrementa generalmente a medida que se aumenta adicionalmente la temperatura o presión, pero se necesitan presiones tan elevadas como de aproximadamente 210 kg/cm² monométricos y temperaturas por lo menos aproximadamente tan elevadas como 10 371°C, para efectuar una recuperación del aceite prácticamente completa. 15

La Patente USA No. 2.665.390 (1948) de Pevere, et al. describe en términos generales un proceso para disolver carbón en disolver carbón en disolventes líquidos a temperaturas elevadas y posterior atomización de la solución en un carbonizados, pero no menciona el empleo de condiciones supercríticas. La publicación de defensa USA 700.485 (presentada el 25 de enero de 1968) se refiere al uso de un extractante gaseoso para recuperar, de una solución de carbón en un disolvente líquido, una fracción adecuada como alimentación para el hidrocracking a gasolina. 20 25

La Patente USA No. 3.642.607 (1972) de Seitzer describe un procedimiento para disolver carbón bituminoso por calentamiento de una mezcla de carbón bituminoso, un aceite donador de hidrógeno, monóxido de carbono, agua y un 30

hidróxido de metal alcalino o su precursor, a una temperatura de 204-232°C aproximadamente y bajo una presión total de por lo menos 280 kg/cm² monométricos aproximadamente.

5 La Patente USA No. 3.687.838 (1972) de Seitzer, describe el mismo proceso que el descrito en la Patente USA No. 3.642.607 (1972), pero emplea un molibdato de metal alcalino o amónico en lugar de un hidróxido alcalino o su precursor.

10 La Patente USA No. 3.796.650 (1974) de Urban, describe un proceso para descenizar y licuar carbón, que comprende poner en contacto carbón pulverizado con agua, del cual por lo menos una porción se encuentra en fase líquida, un gas reductor suministrado exteriormente y un compuesto elegido entre amoniaco y carbonatos e hidróxidos de metales alcalinos, en condiciones de licuación, incluyendo una temperatura de 200-370°C, para proporcionar un producto hidrocarbónico.

15 Existen numerosas referencias a procedimientos para el cracking, desulfuración, desnitrificación, desmetalización y en general enriquecimiento de fracciones hidrocarbonadas mediante procedimientos que implican agua. Por ejemplo, la Patente USA No. 3.453.206 (1969) de Gatsis, describe un proceso en etapas múltiples para hidrorrefinar fracciones pesadas hidrocarbonadas al objeto de eliminar y/o reducir la concentración de contaminantes sulfurosos, nitrogenados, organometálicos y asfálténicos de las mismas. Los contaminantes nitrogenados y sulfurados se convierten en amoniaco y sulfuro de hidrógeno. Las etapas comprenden pretratar la fracción hidrocarbonada en ausencia de un catalizador, con una mezcla de agua e hidrógeno suministrado ex-

20

25

30

5 terriormente, a una temperatura por encima de la temperatura crítica del agua y a una presión de por lo menos 70 kg/cm² monométricos y hacer reaccionar entonces el producto líquido de la etapa de pretratamiento con hidrógeno suministrado exteriormente, en condiciones de hidrorrefinado y en presencia de un compuesto catalítico. El compuesto catalítico comprende un componente metálico compuesto con un material soporte de óxido inorgánico refractario de origen natural o sintético, cuyo material soporte tiene un área superficial que
10 varía desde media a elevada y una estructura porosa bien desarrollada. El componente metálico puede ser vanadio, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, iridio, osmio, rodio, rutenio y mezclas de los anteriores.

15 La Patente USA No. 3.501.396 (1970) de Gatsis, describe un proceso para desulfurar y desnitrificar aceite, que comprende mezclar el aceite con agua a una temperatura por encima de la temperatura crítica del agua hasta unos 427°C y a una presión del orden de 70 a 175 kg/cm² monométricos aproximadamente y hacer reaccionar la mezcla resultante con hidrógeno suministrado exteriormente en contacto con un compuesto catalítico. El compuesto catalítico se puede caracterizar como un catalizador de doble función, que comprende un componente metálico tal como iridio, osmio, rodio, rutenio
20 y mezclas de los mismos y un componente soporte ácido que tiene actividad de cracking. Una característica esencial de este método es que el catalizador es ácido de naturaleza. En la conversión de compuestos nitrogenados y sulfurados, se producen respectivamente amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

30 La patente USA No. 3.586.621 (1971) de

Pritchford et al. describe un método para convertir aceites hidrocarbonados pesados, fracciones hidrocarbonadas residuales y materiales carbonáceos sólidos, en productos gaseosos y líquidos de mayor utilidad, poniendo en contacto el material a convertir con un catalizador de espinela de níquel promovido con una sal de vario de un ácido orgánico en presencia de vapor de agua. Se utiliza una temperatura de 316 a 538°C aproximadamente y una presión de 14 a 210 kg/cm² manométricos.

La Patente USA No. 3.676.331 (1972) de Pritchford describe un método para enriquecer hidrocarburos y producir así materiales de bajo peso molecular y de un contenido en azufre reducido y bajo residuo carbonáceo, introduciendo agua y un sistema catalítico que contiene por lo menos dos componentes en la fracción hidrocarbonada. El agua puede ser el contenido en agua natural de la fracción hidrocarbonada o se puede añadir a la fracción hidrocarbonada desde una fuente exterior. La relación en volumen de agua a fracción hidrocarbonada es con preferencia de 0,1 a 5 aproximadamente. Por lo menos el primero de los componentes del sistema catalítico promueve la generación de hidrógeno por reacción de agua en la reacción de intercambio agua-gas y por lo menos el segundo de los componentes del sistema catalítico promueve la relación entre el hidrógeno generado y los constituyentes de la fracción hidrocarbonada. Materiales adecuados para emplearse como primer componente del sistema catalítico, son las sales de ácidos carboxílicos de níquel, cobalto e hierro. El proceso se efectúa a una temperatura de reacción de 399 a 454°C aproximadamente y a una presión de 21 a 280 kg/cm² manométricos aproximadamente, con el fin de mantener una por-

ción principal del aceite bruto en estado líquido.

La Patente USA No. 3.733.259 (1973) de Wilson et al. describe un proceso para separar metales, asfaltenos y azufre de un aceite hidrocarbonado pesado. El proceso comprende dispersar el aceite con agua, mantener esta dispersión a una temperatura entre 399 y 454°C y a una presión entre la atmosférica y 7 kg/cm² manométricos, enfriar la dispersión después de por lo menos media hora para formar una emulsión estable de agua-asfalteno, separar la emulsión del aceite tratado, añadir hidrógeno y poner en contacto el aceite tratado resultante con un catalizador de hidrogenación, a una temperatura entre 260 y 482°C y a una presión entre 21 y 210 kg/cm² manométricos aproximadamente.

Igualmente, se ha mencionado que el Instituto de Investigación de Energía Atómica del Japón, semigubernamental, que trabaja con Chisso Engineering Corporation, ha desarrollado lo que denomina un "procedimiento de desulfuración de aceite con agua caliente, de bajo costo y simple" que parece poseer "una aplicabilidad comercial suficiente para competir con el proceso de hidrogenación". El proceso consiste en pasar aceite a través de un tanque de agua en ebullición a presión en el cual el agua se calienta hasta 250°C aproximadamente, bajo una presión aproximada de 100 atmósferas. Los sulfuros del aceite se separan entonces cuando la temperatura del agua se reduce a menos de 100°C.

Según lo anterior, se puede decir que nadie ha descrito el método de esta invención para recuperar y enriquecer fracciones hidrocarbonadas a partir de materiales carbonáceos, que permite la operación en una sola etapa a temperaturas inferiores a las convencionales, sin utilizar

una fuente exterior de hidrógeno y sin preparación o pretratamiento, tal como desalificación o desmetalización, antes de enriquecer la fracción hidrocarbonada recuperada.

5 La figura 1 es un gráfico que muestra la correlación de la pérdida en peso por calcinación de pizarra bituminosa con los resultados del ensayo Fischer de tales sólidos.

10 La figura 2 es una serie de gráficos que muestran la dependencia, de la temperatura, de los rendimientos de productos hidrocarbonado a partir de pizarra bituminosa, utilizando el método de esta invención.

15 La figura 3 es una serie de gráficos que muestran la dependencia de los rendimientos de aceite y bitumen a partir de pizarra bituminosa, del tamaño de partícula de la pizarra bituminosa y del tiempo de contacto usado en el método de esta invención.

20 La figura 4 es una serie de trazados que muestran la dependencia de la selectividad del aceite del tamaño de partícula de la pizarra bituminosa y del tiempo de contacto utilizado en el método de esta invención.

La figura 5 es una serie de gráficos que muestran el efecto, sobre la formación de hexano a partir de 1-hexeno, de diversas cantidades de un catalizador en presencia de una cantidad fija de un promotor.

25 La figura 6 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la formación de hexano a partir de 1,-hexeno, de diversas cantidades de un promotor en presencia de una cantidad fija de un catalizador.

30 La figura 7 es un diagrama esquemático del sistema de flujos usado para procesar semicontinualmente una

fracción hidrocarbonada.

5 Se ha encontrado que pueden recuperarse hidro-
carburos a partir de materiales carbonáceos y que los hidro-
carburos recuperados pueden ser enriquecidos, craqueados,
desulfurados y, si el material carbonáceo consiste en sólidos
de arqma impregnada de brea, sólidos de pizarra bituminosa o
una fracción hidrocarbonada que contiene parafinas, olefinas,
equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sus-
tituyentes en compuestos con anillos, desmetalizados, y op-
10 cionalmente incluso hidrogenados indesnitrificados, poniendo
en contacto el material carbonáceo con una fase densa que
contiene agua, o bien gaseosa o bien líquida, a una tempe-
ratura de reacción del orden de 316 a 482°C aproximadamente,
en ausencia de hidrógeno suministrado exteriormente y, en
15 función del tipo y grado de enriquecimiento deseado, en
ausencia o presencia de un sistema catalítico suministrado
exteriormente. Cuando el material carbonáceo consiste en
sólidos de carbón, se desulfura el carbón sólido que perman-
nece después del tratamiento según el método de la invención.
20 Este método es aplicable a toda la gama de fracciones hidro-
carbonadas incluyendo tanto los materiales ligeros como los
pesados, tales como gas-oil, aceites residuales, aceite de
arena impregnada con brea, extracto de queroseno de pizarra
bituminosa y productos de carbón licuados.

25 Se ha descubierto que, con el fin de efectuar
la recuperación de hidrocarburos a partir de materiales car-
bonáceos y con el fin de efectuar la conversión química de
los hidrocarburos recuperados en fracciones hidrocarbonadas
más ligeras y útiles, por el método de esta invención (el
30 cual implica procesos que característicamente se verifican
en solución en lugar de los procesos pirolíticos típicos)

5. el agua de la fase fluida densa que contiene agua debe tener un elevado poder disolvente y unas densidades similares a las de los líquidos (por ejemplo, por lo menos 0,1 g/ml) en lugar de densidades similares a las de los vapores. El mantenimiento del agua de la fase densa que contiene agua a una densidad relativamente elevada, independientemente de que la temperatura esté por debajo o por encima de la temperatura crítica del agua, es esencial para el método de esta invención. La densidad del agua de la fase densa que contiene agua,
10 debe ser de por lo menos 0,1 g/ml.

El elevado poder disolvente de fluidos densos se registra en la monografía "The Principles of Gas Extraction" de P.F.M. Paul y W.S. Wise, publicada por Mills and Boon Limited en Londres, 1971. Por ejemplo, resulta sustancial la diferencia en poder disolvente del vapor de agua de agua gaseosa
15 densa mantenida a una temperatura en la región de la temperatura crítica del agua y a una presión elevada. Incluso los materiales inorgánicos normalmente insolubles, tales como sílice y alúmina, comienzan a disolverse apreciablemente en "agua supercrítica", es decir agua mantenida a una temperatura superior a la temperatura crítica del agua, en tanto
20 en cuanto se mantenga una elevada densidad del agua.

Deberá emplearse suficiente agua para que exista suficiente agua en la fase densa que contiene agua, al
25 objeto de llevar a cabo una utilización efectiva de la misma como disolvente para los hidrocarburos recuperados. El agua de la fase densa que contiene agua puede encontrarse o bien como agua líquida o bien como agua densa gaseosa. La presión de vapor del agua en la fase densa que contiene agua debe
30 mantenerse a un nivel suficientemente elevado para que la den-

alidad del agua en la fase densa que contiene agua sea de por lo menos 0,1 g/ml.

5 Se ha descubierto, con las limitaciones impuestas por el tamaño de los recipientes de reacción utilizados en este trabajo, que es preferible una relación en peso de la fracción hidrocarbonada al agua de la fase densa que contiene agua, del orden de 1:1 a 1:10 aproximadamente siendo más preferible una relación del orden de 1:2 a 1:3 aproximadamente. Analogamente, es preferible una relación en peso de 10 sólidos de pizarra bituminosa, de arena impregnada de brea o de carbón a agua de la fase densa que contiene agua, del orden de 3:2 a 1:10 aproximadamente, siendo más preferible una relación del orden de 1:1 a 1:3 aproximadamente.

15 Un fluido conteniendo agua, particularmente útil, contiene agua en combinación con un compuesto orgánico, tal como bifenilo, piridina, un aceite aromático parcialmente hidrogenado, o un compuesto mono- o polihídrico, tal como alcohol metílico. El uso de tales combinaciones extiende los límites de solubilidad y velocidades de disolución de modo 20 que el cracking, hidrogenación, desulfuración, desmetalización y desnitrificación se pueden presentar incluso de un modo más fácil. En adición, el componente distinto al agua de la fase densa que contiene agua, puede servir como fuente de hidrógeno, por ejemplo por reacción con agua.

25 Si el catalizador resistente al azufre y nitrógeno, seleccionado del grupo consistente de por lo menos un compuesto de metal de transición soluble o insoluble, o metal de transición depositado sobre un soporte, y combinaciones de los mismos, se utiliza en el método de esta invención, dicho catalizador resulta eficaz cuando se añade en 30

una cantidad equivalente a una concentración en agua del fluido que contiene agua del orden de 0,02 a 1 % en peso aproximadamente y preferiblemente del orden de 0,05 a 0,15% en peso aproximadamente.

5 Si dicho catalizador no es soluble en el fluido que contiene agua, entonces se puede añadir como un sólido y enlecharse en la mezcla de reacción. Alternativamente, el catalizador se puede depositar sobre un soporte y enlecharse en el fluido que contiene agua. Como soportes para catalizadores insolubles se han utilizado con éxito 10 carbón vegetal, carbón activo, alundum y óxidos tales como sílice, alúmina, dióxido de manganeso y dióxido de titanio. Sin embargo, la sílice y alúmina de elevada área superficial solamente han sido unos soportes satisfactorios cuando se han empleado temperaturas de reacción inferiores a la temperatura crítica del agua. 15

Se puede utilizar cualquier método convencional adecuado para depositar un catalizador sobre un soporte, como ya es conocido en la técnica. Uno de los métodos adecuados comprende sumergir el soporte en una solución que contiene el peso deseado de catalizador disuelto en un disolvente apropiado. A continuación se separa el disolvente y se seca el soporte con el catalizador depositado en el mismo. El soporte y catalizador se calcinan luego en una corriente de gas inerte a unos 500°C durante 4-6 horas. 20 El catalizador puede reducirse luego u oxidarse, según se desee. 25

Si el catalizador resistente al azufre seleccionado del grupo consistente en al menos un carbonato de metal básico, un hidróxido de metal básico, un óxido de me- 30

tal de transición, una sal de metal de transición formada-
ra de óxidos y combinaciones de los mismos, se utiliza en
el método de esta invención, dicho catalizador es eficaz
cuando se añade en una cantidad equivalente a una concen-
tración en el agua del fluido que contiene agua, del orden
de 0,01 a 3 % en peso aproximadamente y preferiblemente del
orden de 0,10 a 0,50 % en peso aproximadamente.

Dicho catalizador puede añadirse como un sólido
y enlecharse en la mezcla de reacción o como una sal soluble
en agua, por ejemplo cloruro de manganeso o permanganato po-
tásico, que produce el correspondiente óxido bajo las con-
diciones usadas en el método de esta invención. Alternativa-
mente, el catalizador se puede depositar sobre un soporte
y utilizarse como tal en una configuración de flujo en lecho
fijo o enlecharse en el fluido que contiene agua.

Este proceso se puede realizar bien como un
procedimiento discontinuo o bien como un proceso continuo
o semicontinuo. Los tiempos de contacto entre el material
carbonáceo y la fase densa que contiene agua (es decir, el
tiempo de residencia en un proceso discontinuo o la veloci-
dad espacial del disolvente, inversa, en un proceso en flujo)
del orden de unos minutos hasta 6 horas aproximadamente son
satisfactorios para llevar a cabo de un modo eficaz el
cracking, hidrogenación, desulfuración, desmetalización y
desnitrificación de los hidrocarburos recuperados.

En el método de esta invención, el fluido que
contiene agua y los sólidos de pizarra bituminosa, arena im-
pregnada de brea o de carbón se ponen en contacto preparando
una lechada de dichos sólidos en el fluido que contiene agua.

Cuando el método de esta invención se lleva a

5 cabo en la superficie, con sólidos de pizarra bituminosa, de arena impregnada de brea o de carbón, procedentes de la mina, los hidrocarburos se pueden recuperar más rápidamente en el caso de que los sólidos de la mina sean triturados a un tamaño de partícula con preferencia de un diámetro de 12,7 mm o inferior. Alternativamente, el método de esta invención se puede realizar también in situ en depósitos subterráneos, bombeando el fluido que contiene agua al interior del depósito y separando los productos hidrocarbonados para su ulterior separación o procesado.

10

EJEMPLOS 1-38

15 Los ejemplos 1-38 implican el procesado discontinuo de alimentaciones de pizarra bituminosa y arenas impregnadas de brea, bajo diversas condiciones, e ilustran el hecho de que los hidrocarburos son recuperados, craqueados, desulfurados y, si el material carbonáceo consiste en sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea o una fracción hidrocarbonada que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes sobre compuestos anillados, desmetalizados, y opcionalmente incluso hidrogenados y desnitrificados en el método de esta invención. Salvo que se indique lo contrario, en cada caso se emplea el siguiente procedimiento. La alimentación de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea, agua y, si se emplean, los componentes del sistema catalítico, se cargan a temperatura ambiente en un autoclave discontinuo de 300 ml Magne-Drive de aleación Hastelloy C, en el cual se ha de mezclar la mezcla de reacción. Los componentes del sistema catalítico se añaden como solutos en el agua o como sólidos en lechadas en el agua. A menos que se

20

25

30

diga otra cosa, en cada ejemplo se añade suficiente agua para que, a la temperatura y presión de reacción y en el volumen de reacción usado, la densidad del agua sea de por lo menos 0,1 g/ml.

5 El autoclave se inunda con gas inerte argon y a continuación se cierra. Dicho gas inerte se añade también para elevar la presión del sistema de reacción. La contribución del argon a la presión total, a temperatura ambiente, se denomina la presión de argon.

10 La temperatura del sistema de reacción se eleva también al nivel deseado y se forma la fase fluida densa que contiene agua. Se necesitan unos 28 minutos para calentar el autoclave desde la temperatura ambiente a 349°C. Son necesarios unos 6 minutos para elevar la temperatura desde
15 349 a 371°C. Se requieren otros 6 minutos aproximadamente para elevar la temperatura desde 371 a 399°C. Una vez alcanzada la temperatura final deseada, dicha temperatura se mantiene constante durante el periodo de tiempo deseado. Esta temperatura final constante y el periodo de tiempo a esta temperatura, se
20 definen como la temperatura de reacción y tiempo de reacción respectivamente. Durante el tiempo de reacción, la presión del sistema de reacción incrementa a medida que avanza la reacción. La presión al comienzo del tiempo de reacción se define como la presión de reacción.

25 Después del tiempo de reacción deseado, a la temperatura y presión de reacción deseadas, la fase fluida densa que contiene agua se despresuriza y se destila instantáneamente del recipiente de reacción, separando el gas, agua y "aceite" y dejando el "bitumen", residuo inorgánico
30 y componentes del sistema catalítico, si está presente, en

el recipiente de reacción. El "aceite" es la fracción líquida hidrocarbonada que hierve en o por debajo de la temperatura de reacción y el "bitumen" es la fracción hidrocarbonada que hierve por encima de la temperatura de reacción. El residuo inorgánico consiste en sólidos agotados de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea.

El gas, agua y aceite son atrapados en un recipiente a presión refrigerado por nitrógeno líquido. El gas se separa por calentamiento del recipiente a presión a temperatura ambiente y se analiza entonces por espectroscopia de masas, cromatografía de gases y espectros infra-rojos. A continuación, se purgan el agua y aceite del recipiente a presión por medio de gas comprimido y ocasionalmente se calienta también el recipiente. Entonces, se separan el agua y el aceite por decantación. Se analiza el aceite con respecto a su contenido en azufre y nitrógeno utilizando fluorescencia de rayos X y el método Kjeldahl, respectivamente, y con respecto a su densidad y gravedad API.

El bitumen, residuo inorgánico y componentes del sistema catalítico, si están presentes, se lavan del recipiente de reacción con cloroformo y el bitumen se disuelve en este disolvente. El residuo sólido se separa luego de la solución que contiene el bitumen por filtración. El bitumen se analiza con respecto a su contenido en azufre y nitrógeno utilizando los mismos métodos que en el análisis de aceite. El residuo sólido se analiza con respecto a su contenido en carbonatos inorgánicos.

Con respecto a la recuperación de hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa, se obtuvieron diversas muestras de pizarra bituminosa de depósitos de la misma en

colorado. Estas muestras se obtuvieron en forma de terrones, que se molturaron y tamizaron para obtener fracciones de diversos tamaños de partículas. Con el fin de estimar el contenido querogénico de estas fracciones, se calcinaron porciones de cada muestra en aire a 538°C durante 30 minutos para separar el agua y materia carbonácea querogénica sin descomponer el carbonato inorgánico. El tamaño de partícula de las muestras de pizarra bituminosa utilizadas en este trabajo y el porcentaje de pérdida de peso durante la calcinación de cada una de estas muestras, se resumió en la Tabla 1.

Los ejemplos 1-37 comprenden la recuperación discontinua de hidrocarburos a partir de muestras de pizarra bituminosa mostradas en la Tabla 1 utilizando el método descrito anteriormente. Estos experimentos se llevaron a cabo en un autoclave de 300 ml Magne-Drive de aleación Hastelloy C. Las condiciones experimentales y los resultados determinados en estos ejemplos, se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

TABLA 1

Muestra de pizarra bituminosa	Tamaño de partícula ¹	% de pérdida de peso durante la calcinación
A	60-80	32,2
B	14-28	26,8
C	8-14	36,6
D	6,35-3,17 ²	22,3

Observaciones

- 1 Tamaño de malla, salvo que se especifique otra cosa.
- 2 Diámetro medido en mm.

TABLA 2

Ejemplo	Muestra de pizarra ¹	Temperatura de reacción °C	Tiempo de reacción ³	Presión de reacción ²	Presión de argon ²	Cantidad de agua añadida ⁴	Relación en peso de pizarra a agua
1	A	400	2	294	28	60	1,0
2	A	349	2	178,5	28	60	1,0
3	A	400	2	318,5	21	90	0,56
4	A	380	2	241,5	21	90	0,56
5	A	400	2	301	21	90	0,56
6 ⁵	A	400	2	322	21	90	0,56
7	A	400	2	287	28	90	0,56
8	A	400	2	287	28	90	0,56
9	A	400	2	287	28	90	0,56
10	A	400	2	287	28	90	0,56
11	A	400	2	287	28	90	0,56
12	C	400	2	287	28	60	1,0
13	B	400	2	294	28	60	1,0
14	C	400	2	294	28	90	0,56
15	B	400	2	294	28	90	0,56
16	C	400	1	287	17,5	90	0,56
17	C	400	1	294	17,5	90	0,56
18	B	400	1	294	17,5	90	0,56
19	C	400	0,5	294	17,5	90	0,56
20	B	400	0,5	294	17,5	90	0,56
21	A	400	1	287	17,5	90	0,56
22	A	400	0,5	287	17,5	90	0,56
23	C	380,5	2	245	17,5	90	0,56
24	B	380,5	2	245	17,5	90	0,56

TABLA 2

Ejemplo	Muestra de pizarra ¹	Temperatura de reacción °C	Tiempo de reacción ³	Presión de reacción ²	Presión de arg
1	A	400	2	294	28
2	A	349	2	178,5	28
3	A	400	2	318,5	21
4	A	380	2	241,5	21
5	A	400	2	301	21
6 ⁵	A	400	2	322	21
7	A	400	2	287	28
8	A	400	2	287	28
9	A	400	2	287	28
10	A	400	2	287	28
11	A	400	2	287	28
12	C	400	2	287	28
13	B	400	2	294	28
14	C	400	2	294	28
15	B	400	2	294	28
16	C	400	1	287	17,5
17	C	400	1	294	17,5
18	B	400	1	294	17,5
19	C	400	0,5	294	17,5
20	B	400	0,5	294	17,5
21	A	400	1	287	17,5
22	A	400	0,5	287	17,5
23	C	380,5	2	245	17,5
24	B	380,5	2	245	17,5

de n ³	Presión de reacción ²	Presión de argon ²	Cantidad de agua añadida ⁴	Relación en peso de pizarra a agua
	294	28	60	1,0
	178,5	28	60	1,0
	318,5	21	90	0,56
	241,5	21	90	0,56
	301	21	90	0,56
	322	21	90	0,56
	287	28	90	0,56
	287	28	90	0,56
	287	28	90	0,56
	287	28	90	0,56
	287	28	90	0,56
	287	28	90	0,56
	287	28	60	1,0
	294	28	60	1,0
	294	28	90	0,56
	294	28	90	0,56
	287	17,5	90	0,56
	294	17,5	90	0,56
	294	17,5	90	0,56
,5	294	17,5	90	0,56
,5	294	17,5	90	0,56
	287	17,5	90	0,56
,5	287	17,5	90	0,56
	245	17,5	90	0,56
	245	17,5	90	0,56

TABLA 2 (Continuación)

Ejemplo	Muestra de pizarra ¹	Temperatura de reacción °C	Tiempo de reacción ³	Presión de reacción ²	Presión de argón ²	Cantidad de agua añadida ⁴	Relación en peso de pizarra a agua
25	D	400	2	297,5	17,5	90	0,56
26	D	400	0,5	290,5	17,5	90	0,56
27	D	370,5	0,5	220,5	17,5	90	0,56
28	B	380,5	2	245	17,5	90	0,56
29	C	400	13 ⁶	273	17,5	60	1
30	C	400	8 ⁶	259	17,5	60	1
31	C	400	3 ⁶	259	17,5	60	1
32	B	400	13 ⁶	276,5	17,5	60	1
33	B	400	3 ⁶	276,5	17,5	60	1
34	D	400	13 ⁶	294	17,5	90	0,56
35	D	400	3 ⁶	273	17,5	60	1
36 ⁷	A	400	2	301	28	60	1
37 ⁸	A	400	2	301	28	60	1

Observaciones

- 1 Las muestras correspondientes a las letras, están identificadas en la Tabla 1.
- 2 kg/cm² manométricos.
- 3 Horas, excepto cuando se diga lo contrario.
- 4 gramos.
- 5 Este experimento se efectuó usando como sustrato sólido el residuo del autoclave después de la vaporización del gas, agua y producto de aceite del experimento del ejemplo 5.
- 6 minutos.
- 7 Adicionalmente, el agua contenía 0,1 % en peso de RuCl₃·1-3H₂O soluble.
- 8 Adicionalmente, el agua contenía 0,6 % en peso de catalizador

TABLA 2 (Continuación)

Ejemplo	Muestra de pizarra ¹	Temperatura de reacción °C	Tiempo de reacción ³	Presión de reacción ²	Presión argon
25	D	400	2	297,5	17
26	D	400	0,5	290,5	17
27	D	370,5	0,5	220,5	17
28	B	380,5	2	245	17
29	C	400	13 ⁶	273	17
30	C	400	8 ⁶	259	17
31	C	400	3 ⁶	259	17
32	B	400	13 ⁶	276,5	17
33	B	400	3 ⁶	276,5	17
34	D	400	13 ⁶	294	17
35	D	400	3 ⁶	273	17
36 ⁷	A	400	2	301	28
37 ⁸	A	400	2	301	28

Observaciones

- 1 Las muestras correspondientes a las letras, están identificadas en la Tabla 1.
- 2 kg/cm² manométricos.
- 3 Horas, excepto cuando se diga lo contrario.
- 4 gramos.
- 5 Este experimento se efectuó usando como sustrato sólido el residuo del autoclave después de la vaporización del gas, agua y producto de aceite del experimento del ejemplo 5.
- 6 minutos.
- 7 Adicionalmente, el agua contenía 0,1 % en peso de RuCl₃·1-3H₂O soluble.
- 8 Adicionalmente, el agua contenía 0,6 % en peso de catalizador

Presión de reacción ²	Presión de argon ²	Cantidad de agua añadida ⁴	Relación en peso de pizarra a agua
297,5	17,5	90	0,56
290,5	17,5	90	0,56
220,5	17,5	90	0,56
245	17,5	90	0,56
273	17,5	60	1
259	17,5	60	1
259	17,5	60	1
276,5	17,5	60	1
275,5	17,5	60	1
294	17,5	90	0,56
273	17,5	60	1
301	28	60	1
301	28	60	1

Identificadas

Siendo el
el gas,
pelo 5.

$RuCl_3 \cdot 1-3H_2O$

catalizador

TABLA 3

Ejemplo	Composición del producto ^a										Pizarra agotada	Contenido en azufre ^b		Contenido en nitrógeno ^b		Balance en peso ^c
	Gases					Líquidos						Aceite	Bitumen	Aceite	Bitumen	
	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ +	Total	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ +	Total						
1	6,8	d	0,8	0,3	7,9	13,2	8,3				0,45	0,31	d	d	101,6	
2	6,8	d	0,1	d	6,8	0,5	8,1				d	d	d	d	97,8	
3	7,5	d	0,6	1,0	9,0	13,5	6,5				d	d	d	d	99,5	
4	7,6	d	0,4	0,7	8,8	8,4	12,6				d	d	d	d	100,7	
5 & 6*	11	d	0,6	0,2	11,7	15,8	4,2				d	d	d	d	101,4	
7	f	f	f	f	9,7	13,7	8,7				d	d	d	d	100,6	
8	f	f	f	f	8,7	13,0	10,3				d	d	d	d	101,7	
9	f	f	f	f	8,8	15,2	7,5				d	d	d	d	101,6	
10	f	f	f	f	9,2	16,0	7,3				d	d	d	d	101,6	
11	f	f	f	f	9,8	14,9	10,2				d	d	d	d	101,6	
12	6,3	0,2	0,8	d	9,7	17,8	9,2				0,48	0,37	1,3	2,0	101,8	
13	7,8	0,2	0,7	d	6,0	11,8	9,0				0,45	0,38	1,3	1,5	100,3	
14	7,5	0,2	0,8	d	10,8	14,4	7,4				d	d	d	d	100,2	
15	7,4	0,2	0,6	d	11,0	10,5	5,0				d	d	d	d	101,9	
16	6,1 ⁵	0,1 ⁵	0,6 ⁵	d	-	11,2	11,0				d	d	d	d	-	
17	7,6	0,1	0,6	d	11,0	11,0	11,8				0,32	0,43	1,5	2,5	101,7	
18	5,6	d	0,4	d	10,6	9,5	6,4				0,49	0,62	1,3	2,2	100,6	
19	5,2	d	0,4	d	8,0	11,3	12,4				0,36	0,38	1,3	2,0	100,4	
20	5,9	0,03	0,3	d	8,8	9,6	8,0				0,60	0,55	1,2	2,1	101,1	
21	6,1	0,03	0,5	d	8,8	13,1	9,7				0,56	0,52	1,3	2,2	99,7	
22	6,2	d	0,4	d	6,8	11,2	13,0				0,67	0,69	1,27	2,21	99,6	
23	7,7 ⁸	0,07 ⁸	0,5 ⁸	d	4,4 ⁸	11,8	14,6				0,75	0,28	1,16	2,04	-	
24	d ⁸	d ⁸	d ⁸	d	-	7,2	9,0				0,80	0,46	1,13	1,94	-	

TABLA 3

Ejemplo	Composición del producto ^a							Piza agot.
	Gases				Líquidos			
	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂₊	Total	Aceite	Bitumen	
1	6,8	d	0,8	0,3	7,9	13,2	8,3	69,
2	6,8	d	0,1	d	6,8	0,5	8,1	85,
3	7,5	d	0,6	1,0	9,0	13,5	6,5	67,
4	7,6	d	0,4	0,7	8,8	8,4	12,6	72,
5 & 6 ^e	11	d	0,6	0,2	11,7	15,8	4,2	70,
7	f	f	f	f	9,7	13,7	8,7	69,
8	f	f	f	f	8,7	13,0	10,3	69,
9	f	f	f	f	8,8	15,2	7,5	69,
10	f	f	f	f	9,2	16,0	7,3	68,
11	f	f	f	f	9,8	14,9	10,2	66,
12	6,3	0,2	0,8	d	9,7	17,8	9,2	66,
13	7,8	0,2	0,7	d	6,0	11,8	9,0	77,
14	7,5	0,2	0,8	d	10,8	14,4	7,4	68,
15	7,4	0,2	0,6	d	11,0	10,5	5,0	76,
16	6,1 ^g	0,1 ^g	0,6 ^g	d	-	11,2	11,0	67,
17	7,6	0,1	0,6	d	11,0	11,0	11,8	66,
18	5,6	d	0,4	d	10,6	9,5	6,4	75,
19	5,2	d	0,4	d	8,0	11,3	12,4	68,
20	5,9	0,03	0,3	d	8,8	9,6	8,0	76,
21	6,1	0,03	0,5	d	8,8	13,1	9,7	69,
22	6,2	d	0,4	d	6,8	11,2	13,0	69,
23	7,7 ^g	0,07 ^g	0,5 ^g	d	4,4 ^g	11,8	14,6	69,
24	d ^g	d ^g	d ^g	d	-	7,2	9,0	74,

dos	Pizarra agotada	Contenido en azufre ^b		Contenido en nitrógeno ^b		Balance en peso ^c
		Aceite	Bitumen	Aceite	Bitumen	
Bitumen						
8,3	69,3	0,45	0,31	d	d	101,6
8,1	85,3	d	d	d	d	97,8
6,5	67,8	d	d	d	d	99,5
12,6	72,6	d	d	d	d	100,7
4,2	70,2	d	d	d	d	101,4
8,7	69,4	d	d	d	d	100,6
10,3	69,4	d	d	d	d	101,7
7,5	69,6	d	d	d	d	101,6
7,3	68,8	d	d	d	d	101,6
10,2	66,5	d	d	d	d	101,6
9,2	66,0	0,48	0,37	1,3	2,0	101,8
9,0	77,8	0,45	0,38	1,3	1,5	100,3
7,4	68,0	d	d	d	d	100,2
5,0	76,8	d	d	d	d	101,9
11,0	67,8	d	d	d	d	-
11,8	66,4	0,32	0,43	1,5	2,5	101,7
6,4	75,0	0,49	0,62	1,3	2,2	100,6
12,4	68,4	0,36	0,38	1,3	2,0	100,4
8,0	76,6	0,60	0,55	1,2	2,1	101,1
9,7	69,2	0,56	0,52	1,3	2,2	99,7
13,0	69,3	0,67	0,69	1,27	2,21	99,6
14,6	69,2	0,75	0,28	1,16	2,04	-
9,0	74,6	0,80	0,46	1,13	1,94	-

TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo	Composición del producto ^a					Total	Líquidos		Pizarra agotada	Contenido en azufre ^b		Contenido en nitrógeno ^b		Balance ^c en peso
	Gases			C ₂₊	Aceite		Bitumen	Aceite		Bitumen	Aceite	Bitumen		
	CO ₂	H ₂	CH ₄											
25	8,0	0,025	0,6	d	10,8	8,8	6,1	76,0	0,53	1,72	2,10	100,3		
26	6,8	d	0,4	d	7,8	6,4	6,5	78,4	0,65	1,37	2,04	99,7		
27	6,0	d	0,2	d	6,2	4,4	5,0	87,3	0,84	1,38	d	100,0		
28	6,3	0,025	0,4	d	8,6	7,0	10,0	76,0	0,37	1,28	2,16	100,2		
29	4,4	d	0,23	d	7,9	7,0	17,5	65,2	0,52	1,16	2,41	100,6		
30	3,9	d	0,18	d	7,1	5,6	13,4	71,3	0,58	-	-	99,5		
31	3,0	d	0,07	d	7,2	4,0	10,7	80,0	0,69	1,03	1,83	101,5		
32	6,9	d	0,19	d	8,3	5,5	7,6	78,7	0,37	1,38	1,68	100,3		
33	3,0	d	0,07	d	6,3	5,8	8,3	79,2	0,46	1,00	2,17	100,1		
34	6,5	d	0,19	d	8,3	6,3	5,7	80,9	0,42	1,14	2,09	100,5		
35	2,8	d	0,07	d	5,7	5,7	9,8	81,8	0,53	0,90	2,20	100,5		
36	7,8	0,2	1,0	0,4	9,0	16,0	6,3	70,5	0,35	-	-	101,2		
37	7,3	0,2	0,6	0,3	6,0	17,3	6,5	71,7	0,37	-	-	101,5		

Observaciones

- a % en peso de alimentación de pizarra bituminosa.
- b % en peso en la fracción particular.
- c % en peso total de alimentaciones de pizarra y agua y de catalizador recuperado como producto y agua.
- d sin determinar.
- e El experimento del ejemplo 6 se efectuó usando como sustrato sólido el residuo del autoclave después de la vaporización del gas, agua y producto de aceite del experimento del ejemplo 5. Se combinaron los productos de los ejemplos 5 y 6.
- f No se separaron los gases.
- g Las recuperaciones de gases no ofrecen seguridad debido a fugas.

TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo	Composición del producto ^a							Pizarra agota
	Gases					Líquidos		
	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂₊	Total	Aceite	Bitumen	
25	8,0	0,025	0,6	d	10,8	8,8	6,1	76,
26	6,8	d	0,4	d	7,8	6,4	6,5	78,
27	6,0	d	0,2	d	6,2	4,4	5,0	87,
28	6,3	0,025	0,4	d	8,6	7,0	10,0	76,
29	4,4	d	0,23	d	7,9	7,0	17,5	65,
30	3,9	d	0,18	d	7,1	5,6	13,4	71,
31	3,0	d	0,07	d	7,2	4,0	10,7	80,
32	6,9	d	0,19	d	8,3	5,5	7,6	78,
33	3,0	d	0,07	d	6,3	5,8	8,3	79,
34	6,5	d	0,19	d	8,3	6,3	5,7	80,
35	2,8	d	0,07	d	5,7	5,7	9,8	81,
36	7,8	0,2	1,0	0,4	9,0	16,0	6,5	70
37	7,3	0,2	0,6	0,3	6,0	17,3	6,5	71

Observaciones

- a % en peso de alimentación de pizarra bituminosa.
- b % en peso en la fracción particular.
- c % en peso total de alimentaciones de pizarra y agua y de catalizador recuperado como producto y agua.
- d sin determinar.
- e El experimento del ejemplo 6 se efectuó usando como sustrato sólido el residuo del autoclave después de la vaporización del gas, agua y producto de aceite del experimento del ejemplo 5. Se combinaron los productos de los ejemplos 5 y 6.
- f No se separaron los gases.
- g Las recuperaciones de gases no ofrecen seguridad debido a fugas.

Pizarra agotada	Contenido en azufre ^b		Contenido en nitrógeno ^b		Balance en peso ^c
	Aceite	Bitumen	Aceite	Bitumen	
76,0	0,51	0,53	1,72	2,10	100,3
78,4	0,81	0,65	1,37	2,04	99,7
87,3	1,06	0,84	1,38	d	100,0
76,0	0,42	0,37	1,28	2,16	100,2
65,2	0,86	0,52	1,16	2,41	100,6
71,3	0,68	0,58	-	-	99,5
80,0	0,93	0,69	1,03	1,83	101,5
78,7	0,57	0,37	1,38	1,68	100,3
79,2	0,77	0,46	1,00	2,17	100,1
80,9	0,70	0,42	1,14	2,09	100,5
81,8	0,80	0,53	0,90	2,20	100,5
70,5	0,41	0,35	-	-	101,2
71,7	0,43	0,37	-	-	101,5

zador

lido
ua y
los

TABLA 4

Datos del ejemplo	Muestra de pizarra bituminosa ¹	Fracción	Composición elemental ²				Relación atómica H/C	
			Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno		Azufre
17	C	aceite	83,5	11,3	3,3	1,6	0,3	1,62
18	B	aceite	82,8	11,5	3,6	1,5	0,6	1,64
21	A	aceite	83,1	11,3	3,5	1,5	0,7	1,63
7-11	A	bitumen ³	82,2	10,1	4,8	2,4	0,5	1,46
7-11	A	aceite y bitumen	83,1 ⁵	10,8 ⁵	3,6 ⁵	1,9 ⁵	0,5 ⁵	1,56 ⁵
---	---	aceite ⁶	84,9 ⁶	11,3 ⁶	---	1,8 ⁶	0,83 ⁶	1,60 ⁶
---	---	keroseno ⁶	80,5 ⁶	10,3 ⁶	5,8 ⁶	2,4 ⁶	1,0 ⁶	1,54 ⁶
---	---	pizarra en bruto	16,5 ⁶	2,15 ⁶	---	0,5 ⁶	0,8 ⁶	1,56

1 Las muestras correspondientes a las letras, están identificadas en la Tabla 5.

2 % en peso de la fracción.

3 Fracciones combinadas de bitumen de los ejemplos 7-11

4 Fracciones combinadas de aceite y bitumen de los ejemplos 7-11

5 Combinación en peso de las composiciones elementales encontradas para las fracciones de aceite y bitumen individualmente.

6 Registrado en M.T. Atwood, Chemtech, Octubre, 1973, páginas 617-621.

TABLA 4

Datos del ejemplo	Muestra de pizarra bituminosa ¹	Fracción	Ca
17	C	aceite	8
18	B	aceite	8
21	A	aceite	8
7-11	A	bitumen ³	8
7-11	A	aceite y bitumen ⁴	8
---	---	aceite ⁶	8
---	---	kerogeno ⁶	8
---	---	pizarra en bruto ⁶	1

1 Las muestras correspondientes a las letras, están identificadas en la Tabla 5.

2 % en peso de la fracción.

3 Fracciones combinadas de bitumen de los ejemplos 7-11

4 Fracciones combinadas de aceite y bitumen de los ejemplos 7-11

5 Combinación en peso de las composiciones elementales encontradas para las fracciones de aceite y bitumen individualmente.

6 Registrado en M.T. Atwood, Chemtech, Octubre, 1973, páginas 617-621.

Descripción	Composición elemental ²					Relación atómica H/C
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	
ite	83,5	11,3	3,3	1,6	0,3	1,62
ite	82,8	11,5	3,6	1,5	0,6	1,64
ite	83,1	11,3	3,5	1,5	0,7	1,63
amen ³	82,2	10,1	4,8	2,4	0,5	1,46
ite y amen ⁴	83,1 ⁵	10,8 ⁵	3,6 ⁵	1,9 ⁵	0,5 ⁵	1,56 ⁵
ite ⁶	84,9 ⁶	11,3 ⁶	---	1,8 ⁶	0,83 ⁶	1,60 ⁶
ogenc ⁶	80,5 ⁶	10,3 ⁶	5,8 ⁶	2,4 ⁶	1,0 ⁶	1,54 ⁶
irra en io ⁶	16,5 ⁶	2,15 ⁶	---	0,5 ⁶	0,8 ⁶	1,56

stán iden-

os 7-11

os ejemplos

ntales en-
men indi-

1973,

En estos ejemplos, los productos hidrocarbonados líquidos fueron clasificados o bien como aceites o bien como bitúmenes en función de si tales productos líquidos podrían ser vaporizados rápidamente del autoclave tras la despresurización del autoclave a la temperatura del experimento utilizada. Los aceites son aquellos productos líquidos que se vaporizan rápidamente a la temperatura del experimento, mientras que los bitúmenes son aquellos productos líquidos que permanecen en el autoclave. Las fracciones de aceites tienen densidades del orden de 0,92 a 0,94 g/ml y gravedades API del orden de 19 a 23^o API aproximadamente. Las fracciones de bitúmen tienen densidades de 1,01 g/ml aproximadamente y gravedades API de API de 10 aproximadamente. La muestra A de pizarra bituminosa contiene 0,7 % en peso de azufre y 1,7 % en peso de nitrógeno.

El empleo de un catalizador en el ejemplo 36 provoca un incremento sustancial en la cantidad producida de fracción de aceite en relación a la cantidad de fracción de bitumen producida, y una disminución en el contenido en azufre de los productos. El empleo de un catalizador en el ejemplo 37 provoca también un incremento sustancial en la cantidad de fracción de aceite producida con respecto a la cantidad de fracción de bitumen producida.

Los resultados de los análisis elementales de diversas muestras de aceite y bitumen, obtenidas en varios de estos ejemplos y también de la alimentación de pizarra bituminosa y de producto querógeno de aceite obtenido utilizando condiciones de destilación térmica, tal y como indica M.T. Atwood en Chemtech, Octubre, 1973, páginas 617-621, cuyo artículo se incorpora aquí con fines de referencia, se

muestran en la Tabla 4. Estos resultados indican que las composiciones elementales de aceites procedentes de distintas pizarras bituminosas, son muy similares. Los resultados combinados en peso para las fracciones de aceite y bitumen de los ejemplos 7-11, obtenidos utilizando el método de esta invención, indican que estas fracciones combinadas tienen un contenido en nitrógeno similar pero un contenido en azufre inferior al que posee el aceite obtenido utilizando condiciones térmicas de destilación. Las relaciones atómicas H/C para los aceites obtenidos usando el método de esta invención son también muy similares a las relaciones atómicas H/C para los aceites obtenidos por destilación térmica. Sin embargo, la relación atómica H/C para las fracciones combinadas de aceite y bitumen, obtenidas usando el método de esta invención, es inferior a la relación atómica H/C para el aceite (es decir, productos líquidos totales) obtenido por destilación térmica. Esto se puede reflejar en un rendimiento líquido total que es mayor cuando se utiliza el método de esta invención que cuando se utiliza la destilación termolítica.

Las fracciones combinadas de aceite obtenidas en los ejemplos 7 a 11 fueron caracterizadas, mostrándose los resultados en la Tabla 5, junto con resultados comparables registrados en la literatura para fracciones de aceite obtenidas a partir de pizarra bituminosa por destilación térmica y por destilación por combustión gaseosa.

TABLA 5

		<u>Composición¹ del líquido según</u>		
<u>Componente</u>		<u>Método de esta invención</u>	<u>Destilación térmica²</u>	<u>Destilación por combustión gaseosa²</u>
	Fracción de bitumen	38		
	Fracción de aceite	62		
5				
10	ácido en componente	3	3	4
	base en componente	14	8	8
	aceite neutro	45		
	a 207°C	6	15	4
15	parafinas y naftenos	48,5 ³	27 ³	27 ³
	olefinas	20,0 ³	48 ³	51 ³
	aromáticos	31,5 ³	25 ³	22 ³
	207 a 316°C	10		
20	parafinas y naftenos	35,5 ³		
	olefinas	24,0 ³		
	aromáticos	40,5 ³		
	316 a 371°C	6		
	residuo (por encima de 371°C)	23		

Observaciones

- 25
- 1 % en peso de productos líquidos, salvo cuando se diga otra cosa.
 - 2 Los resultados estaban registrados en G.O. Dinneen, R.A. Van Meter, J.R. Smith, C.W. Bailey, G.L. Cook, C.S. Allbright, y J.S. Ball, Boletín 593, U.S. Bureau of Mines, 1961.
 - 30 3 % en volumen de la fracción de punto de ebullición particular.

sin embargo, el contenido en olefinas de la frac-

ción de aceite que hierve hasta 207°C, obtenida por el método de esta invención, difiere del contenido en aceite de las fracciones de aceite que hierven hasta 207°C obtenidas por destilación con combustión de gases y por destilación térmica. El contenido olefínico de esta fracción obtenida por el método de la invención es aproximadamente la mitad del contenido de las correspondientes fracciones obtenidas por procesos de destilación térmica y de combustión gaseosa. Evidentemente, si bien las olefinas son los productos principales de esta fracción hirviendo obtenida por la destilación térmica o de combustión gaseosa de hidrocarburos, por el método de esta invención se obtienen aceites que tienen un contenido olefínico reducido. Esto indica que en el método de la invención se genera in situ hidrógeno y que tal hidrógeno se consume por lo menos parcialmente en la hidrogenación de olefinas recuperadas.

Se ha encontrado que existe una correlación razonable del contenido volumétrico de hidrocarburos en muestras de pizarra bituminosa y del contenido en peso de hidrocarburos en tales muestras, con la pérdida de peso de tales muestras durante la calcinación en aire a 538°C durante 30 minutos. Ambos contenidos, volumétrico y en peso, de hidrocarburos, están basados en el ensayo de Fischer descrito por L. Goodfellow, C.F. Haberman y M.T. Atwood, "Modified Fischer Assay, "Division of Petroleum Chemistry, Abstracts, página F. 86, American Chemical Society, Congreso de San Francisco Abril 2-5, 1968. Esta correlación se muestra en la figura 1.

Usando esta correlación, se calculó el rendimiento esperado de hidrocarburos a partir de las muestras de pizarra bituminosa utilizadas, con el fin de comparar el rendimiento

real de hidrocarburos con el rendimiento posible total
esperado de hidrocarburos a partir de las muestras de pi-
zarras bituminosas usadas. La pérdida de peso durante la cal-
cinación de las muestras de pizarra bituminosa empleadas y
5 la correlación mostrada en la figura 1, indican que las
muestras de pizarra bituminosa usadas producirían productos
líquidos en la gama de aproximadamente 14 a 22 % de la ali-
mentación de pizarra bituminosa.

La pérdida de peso real durante la calcina-
10 ción de la muestra de pizarra bituminosa A, el rendimiento
esperado de hidrocarburos en esta muestra de pizarra bitumi-
nosa y los rendimientos reales de aceite, bitumen y productos
gaseosos (dióxido de carbono e hidrocarburos C_1 a C_3) recupe-
rados en experimentos discontinuos durante 2 horas de mues-
15 tras de pizarra bituminosa A, a diversas temperaturas, se
muestran en la figura 2. Estos experimentos se llevaron a
cabo utilizando relaciones en peso de pizarra bituminosa/agua
de 0,56 o de 1. Cuando la relación fue de 0,56, se cargaron
90 g de agua. Cuando la relación fue de 1, se cargaron 60 g
20 de agua. Las presiones oscilaban entre 178,5 y 294 kg/cm²
manométricos. Los datos trazados en la figura 2 fueron toma-
dos a partir de los resultados indicados en la Tabla 3. La
selectividad líquida (la relación del rendimiento total de
productos líquidos a la pérdida de peso de la mezcla de piza-
25 rra bituminosa durante la calcinación) para la muestra de pi-
zarras bituminosas A, a 400°C, es de 0,67. La selectividad de
aceite (la relación del rendimiento de aceite al rendimiento
total de productos líquidos) para la muestra de pizarra bitu-
minosa de pizarra A, a 400°C, es de 0,71.

30 El rendimiento de aceite recuperado a partir

de la pizarra bituminosa, por el método de esta invención, es notablemente dependiente de la temperatura. El rendimiento total en productos líquidos (aceite + bitumen) era groseramente constante a temperaturas por encima de 374°C y descendía fuertemente a temperaturas inferiores a 374°C. A temperaturas por encima de 374°C, los rendimientos totales en productos líquidos ascendían e incluso excedían ligeramente a las cantidades recuperables estimadas por el ensayo Fischer. Aunque se separaron prácticamente la totalidad de los hidrocarburos disponibles de la pizarra bituminosa, por el método de esta invención, a una temperatura de por lo menos 374°C, las cantidades de fracciones hidrocarbonadas más ligeras recuperadas continuaron incrementando a medida que se aumentaba la temperatura por encima de 374°C.

TABLA 6

Datos del ejemplo	Muestra de pizarra bituminosa ¹	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Selectividad de líquido	Selectividad de aceite
2	A	349	2	0,27	0,06
1	A	400	2	0,67	0,61
28	B	380,5	2	0,63	0,41
15	B	400	2	0,58	0,68
27	D	370,5	0,5	0,42	0,47
26	D	400	0,5	0,58	0,50

Observaciones

1 Las muestras correspondientes a las letras, están identificadas en la tabla 1.

Esto se evidencia en la figura 2 por el fuerte incremento en el rendimiento de aceite y disminución en el

rendimiento de bitumen a medida que la temperatura se aumenta por encima de 374°C. Dicho incremento en el rendimiento de aceite y disminución en el rendimiento de bitumen es razonable si se presentara el cracking del bitumen (bien térmico o bien catalítico a través de la presencia de catalizadores intrínsecamente presentes en la pizarra bituminosa).

Se obtuvieron resultados similares, mostrados en la Tabla 6, en los ejemplos 1, 2, 15 y 26-28 con diferentes tiempos de contacto y con muestras de pizarra bituminosa de distintos tamaños de partícula, a los utilizados en la obtención de los resultados mostrados en la figura 2. Estos resultados indican que, incluso a una temperatura de 370°C, ligeramente inferior a la temperatura crítica del agua, las selectividades de líquido y aceite fueron sustancialmente reducidas con respecto a los valores obtenidos a temperaturas por encima de la temperatura crítica del agua.

Los resultados que muestran el efecto del tamaño de partícula del sustrato de pizarra bituminosa sobre la velocidad de recuperación de hidrocarburos a partir de pizarra bituminosa, se resumen en las figuras 3 y 4. Los trazados de las figuras 3 y 4 se obtuvieron usando los resultados mostrados en la Tabla 3, para experimentos que implican una relación en peso de pizarra bituminosa/agua de 0,56. La pérdida de peso durante la calcinación, el rendimiento esperado de hidrocarburos a partir de la muestra de pizarra bituminosa y el rendimiento medido de productos hidrocarbonados líquidos (todos ellos expresados como un porcentaje en peso de la alimentación de pizarra bituminosa), se muestran en la figura 3 como una función del tiempo de contacto y de la gama de tamaños de partícula de la alimentación de pizarra bituminosa. Generalmente, con una alimentación de pizarra

bituminosa que tiene un tamaño de partícula cuyo diámetro aproximado es de 6,35 mm o inferior, se recupera, más del 90 % en peso del contenido carbonáceo de la alimentación de pizarra bituminosa en menos de media hora. Cuando la alimentación de pizarra bituminosa tenía un tamaño de partícula igual o inferior a la malla 8, el rendimiento en productos líquidos totales fue superior después de un tiempo de contacto de media hora que al obtenido después de un tiempo de contacto de 2 horas, y superó al rendimiento esperado de hidrocarburos a partir de la pizarra bituminosa. Para dicha alimentación, el declive del rendimiento total de productos hidrocarbonados líquidos a medida que incrementa el tiempo de contacto, correspondió a una conversión incrementada de los productos líquidos a gas seco, por ejemplo mediante cracking de los productos líquidos. El cracking fue también indicado por los trazados de la figura 4, demostrando la selectividad de aceite como una función del tiempo de contacto y de la gama de tamaños de partícula de la alimentación de pizarra bituminosa.

Cuando la alimentación de pizarra bituminosa tenía un tamaño de partícula del orden de 6,35 a 3,17 mm, la velocidad de recuperación fue suficientemente baja para que el rendimiento total de productos líquidos después de un tiempo de contacto de media hora fuera inferior al rendimiento total de productos líquidos después de un tiempo de contacto de 2 horas. Esto se indica en la figura 3. Si bien no se ha propuesto ninguna teoría en particular para lo anterior, si la alimentación de pizarra bituminosa está compuesta de materiales más bastos que tienen un tamaño de par-

tícula superior, la relación de área superficial a volumen de partículas para tales materiales sería inferior que para los materiales más finos, pudiendo disminuir la difusión de agua en las partículas más bastas de pizarra bituminosa y la velocidad de solución de la matriz inorgánica en el agua supercrítica y, por lo tanto, puede disminuir la velocidad de recuperación.

Existe cierta evidencia de que la recuperación eficaz de líquidos a partir de pizarra bituminosa por el método de esta invención, comprende la disolución parcial de la matriz inorgánica del sustrato de pizarra bituminosa. Después de la recuperación completa de líquidos a partir de alimentaciones de pizarra bituminosa que tienen tamaños de partícula del orden de un diámetro de 6,35 mm hasta la malla 80, los sólidos agotados de pizarra bituminosa recuperados tenían unos tamaños de partícula sustancialmente más pequeños, generalmente inferiores a la malla 100. Por otra parte, existió también una disminución en la densidad aparente desde aproximadamente 2,1 g/ml para la alimentación hasta aproximadamente 1,1 g/ml para los sólidos agotados. Por otro lado, cuando los líquidos no se recuperaron totalmente de la alimentación de pizarra bituminosa, las partículas de pizarra bituminosa retuvieron gran parte de su conformación de partida. Por ejemplo, se presentó poco cambio conformacionado aparente para la alimentación de pizarra bituminosa cuando solamente se recuperó de la misma la mitad del material carbonáceo.

Existen otras evidencias de la descomposición de la matriz inorgánica del sustrato de pizarra bituminosa durante la recuperación de hidrocarburos líquidos por el

5 método de ésta invención. El rendimiento elevado de dióxido
de carbono a partir de la recuperación de hidrocarburos li-
quidos de la pizarra bituminosa, incluso a la temperatura
relativamente baja de 349°C, indica la descomposición del
10 carbonato inorgánico en la estructura de la pizarra bitumi-
nosa. El balance de materiales aproximado de la alimentación
de pizarra bituminosa y de los productos combinados de las
recuperaciones de los ejemplos 7 y 11 de hidrocarburos li-
quidos a partir de la muestra de pizarra bituminosa A, de-
muestra que se forma dióxido de carbono a partir de carbo-
nato inorgánico, resumiéndose éstos datos en la tabla 7.

TABLA 7

<u>Componente</u>	<u>Símbolo del componente</u>	<u>% en peso de la alimentación</u>
	<u>Alimentación de pizarra bituminosa</u>	
15 Kerogeno	K_C	32
Carbonato inorgánico valorable con ácido	I_C	19
Sólido inorgánico excluyendo carbonato inorgánico valorable con ácido	S	49
20 Total		100
	<u>Recuperación de productos</u>	
Gas seco	K_G	1
Aceite y bitumen	K_{OB}	23
25 Dióxido de carbono		7
Coque kerogeno	yK_C	4
Carbonato inorgánico valorable con ácido	xI_C	15
Sólido inorgánico, excluyendo carbonato inorgánico valorable con ácido	S	50
30 Total		100

Las relaciones en virtud de las cuales se caracterizaron los productos, se indican a continuación. La cantidad total, S_0 , de alimentación de pizarra bituminosa, excluyendo el agua atrapada, se proporciona del siguiente modo:

$$S_0 = S + I_C + K_C$$

en donde los símbolos utilizados se definen en la tabla 7.

Cuando la alimentación de pizarra bituminosa se valora con ácido, se determina la cantidad de carbonato inorgánico valorado con ácido, inicialmente presente, I_C , en la alimentación de pizarra bituminosa y, de éste modo, puede expresarse la relación entre la cantidad medida de carbonato inorgánico valorable con ácido inicialmente presente y la cantidad total medida de alimentación de pizarra bituminosa. Dicharelación para la muestra de pizarra bituminosa A, es

$$I_C = 0,187 S_0$$

Cuando la alimentación de pizarra bituminosa se calcina en aire durante 30 minutos a 538°C, se expulsa todo el material orgánico, pudiéndose expresar el peso medido del material inorgánico total en términos de la cantidad total de alimentación de pizarra bituminosa, como sigue:

$$S + I_C = 0,678 S_0$$

A partir de las dos últimas ecuaciones, el valor de S fue calculado en $0,491 S_0$.

Los productos sólidos obtenidos en la recuperación de hidrocarburos a partir de la alimentación de pizarra bituminosa por el método de ésta invención, se pro-

porcionan del siguiente modo:

$$S + xI_C + yK_C = 0,686 S_0$$

en donde los símbolos utilizados se definen en la tabla 7.

Las condiciones utilizadas en éste experimento consistieron en una temperatura de 400°C, una presión de aproximadamente 280 kg/cm² monométricos, un tiempo de dos horas, una carga de agua de 60 g y una relación en peso de pizarra bituminosa/agua de 1,0:

Cuando el residuo sólido agotado de pizarra bituminosa fue valorado con ácido, pudo determinarse la cantidad de carbonato inorgánico, valorable con ácido, presente en el sólido agotado después del experimento y se pudo expresar la relación entre la cantidad medida de carbonato inorgánico valorable con ácido, presente después de la separación de los hidrocarburos, xI_C y la cantidad total medida de pizarra bituminosa, del siguiente modo:

$$xI_C = 0,147 S_0$$

en donde x es la fracción de la cantidad inicialmente presente, I_C , que permanece todavía.

Cuando el sólido agotado de pizarra bituminosa se calcina en aire durante 30 minutos a 538°C, se expulsa todo el material orgánico, pudiéndose expresar el peso medido de material orgánico total que permanece después de la separación de los hidrocarburos, en término de la cantidad total de pizarra bituminosa, como sigue:

$$S + xI_C = 0,643 S_0$$

A partir de éstas dos últimas ecuaciones, puede calcularse el valor de S, correspondiendo a 0,496 S₀.

Este valor corresponde estrechamente al valor de S calculado a partir de la caracterización analítica de la alimentación de pizarra bituminosa.

5 Un resultado muy significativo a partir de la
caracterización analítica mostrada en la tabla 7. consiste
en que la cantidad de carbonato inorgánico, valorado con ácido,
10 en el residuo sólido agotado de pizarra bituminosa, fue
marcadamente inferior a la cantidad de carbonato inorgánico
valorable con ácido de la alimentación de pizarra bituminosa,
pudiendo ascender la diferencia entre tales cantidades a un
valor comprendido entre 50 y 60 % en peso del dióxido de
15 carbono gaseoso producido. El dióxido de carbono derivado
del kerogeno de la alimentación de pizarra bituminosa, se
podría también considerar para parte del resto. Generalmente,
el carbonato inorgánico de la estructura de la pizarra bitu-
20 minosa sobrevive al procesado térmico en el caso de que
la temperatura no se mantenga en un valor muy por encima de
538°C. De éste modo, la destilación térmica o combustiva ga-
seosa no reduce normalmente la cantidad de carbonato inorgá-
nico valorable con ácido. Por el contrario, la cantidad de
carbonato inorgánico valorable con ácido de la estructura
de la pizarra bituminosa, fue reducida por el método de ésta
invencción.

25 Los resultados de experimentos discontinuos,
de dos horas, a 400°C, demuestran el efecto que tiene la
relación en peso de alimentación de pizarra bituminosa/di-
solvente, sobre el rendimiento total de productos líquidos
y sobre la selectividad de aceite, se resumen en la tabla 8.
30 La recuperación fue completa bajo las condiciones utilizadas
cuando la relación en peso de alimentación de pizarra bitumi-

nosa a disolvente fue del orden de 1:1 a 1:2 aproximadamente. Una relación en peso de esta gama permite también la transferencia de fluidos y compresión de la mezcla de alimentación de pizarra bituminosa/disolvente, de modo que resulta posible un sistema de procesado en lechada continuo.

TABLA 8

Resultados del ejemplo	Muestra de pizarra bituminosa ¹	Relación en peso de pizarra bituminosa/agua	Rendimiento tal en hidrocarburos esperado	% en peso de alimentación recuperada comp. aceite bitumen	
1	A	1,0	22	13,2	8,3
3	A	0,6	22	13,5	6,5
13	B	1,0	16	11,8	9,0
15	B	0,6	16	10,5	5,0
12	C	1,0	22	17,8	9,2
14	C	0,6	22	14,4	7,4

Observaciones

¹ Las muestras correspondientes a las letras están identificadas en la tabla 1.

El ejemplo 38 comprende una recuperación discontinua de hidrocarburos a partir de arenas impregnadas de brea, en bruto, utilizando el método de ésta invención. Las condiciones empleadas fueron una temperatura de reacción de 400°C, un tiempo de reacción de 2 horas, una presión de reacción de 287 kg/cm² monométricos y una presión de argón de 17,5 kg/cm² monométricos. La alimentación estaba constituida de 40 g de arena impregnada de brea en bruto en 90 g de agua. Este experimento se llevó a cabo en un auto-

clave de 300 ml Hastelloy de aleación Magne-Drive C. Los productos de esta recuperación incluían gas (hidrógeno, dióxido de carbono y metano) y aceite en cantidades equivalentes a 2 y 8 % en peso de la alimentación, respectivamente. El aceite tenía una gravedad API de aproximadamente 17,0 y contenidos en azufre, níquel y vanadio de 2,7 % en peso y 45 y 30 partes por millón respectivamente. Por el contrario, el aceite de arena impregnada de brea obtenido por el proceso COFCAW tenía una gravedad API de 12,2 y contenidos en azufre, níquel y vanadio de 4,6 % en peso y 74 y 182 partes por millón, respectivamente. Por consiguiente, el aceite obtenido por el método de ésta invención está enriquecido en relación al aceite producido por el proceso COFCAW.

En adición, los rendimientos de gas, aceite, bitumen y productos sólidos en este ejemplo, fueron de 2,5, 3,7, 3,4 y 86,5 % en peso de la alimentación de arena impregnada de brea. Esto representa esencialmente una recuperación completa del contenido hidrocarbonado de la alimentación de arena impregnada de brea. La cantidad total de gas, aceite, bitumen y fracciones sólidas y de agua, recuperada, constituye el 97,4 % en peso de las alimentaciones de arena impregnada de brea y agua.

EJEMPLOS 39-192

Estos ejemplos implican el procesado discontinuo de diferentes tipos de alimentaciones hidrocarbonadas bajo las condiciones empleadas en el método de esta invención e ilustra que dicho método craquea, desulfuriza y, si el material carbonáceo es sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea o una fracción hidrocarbonada que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes en compuestos de anillos,

desmetaliza, de un modo eficaz, e incluso opcionalmente hidrogena y desnitrifica hidrocarburos y, por lo tanto, que los hidrocarburos recuperados de los sólidos de pizarra bituminosa, arena impregnada de brea o de carbón son también craqueados, hidrogenados, desulfurados, desmetalizados y desnitrificados en el método de esta invención. A menos que se diga lo contrario, en cada caso se emplea el siguiente procedimiento. La alimentación hidrocarbonada, el fluido que contiene agua y los componentes del sistema catalítico, si está presente, se cargan a temperatura ambiente en un autoclave Magne-Drive de aleación Hastelloy C o en un autoclave Magne-Dash de aleación Hastelloy B, en el cual la mezcla de reacción se ha de mezclar. Los componentes del sistema catalítico se añaden como solutos en el fluido que contiene agua o como sólidos en lechadas en el fluido que contiene agua. Salvo cuando se indique otra cosa, en cada ejemplo se añade suficiente agua para que, a la temperatura de reacción y en el volumen de reacción usado, la densidad del agua sea de por lo menos 0,1 g/ml. El autoclave se inunda con gas argón inerte y a continuación se cierra. Dicho gas inerte se añade también para elevar la presión del sistema de reacción. La contribución del argón a la presión total, a temperatura ambiente, se denomina presión de argón.

La temperatura del sistema de reacción se eleva entonces al nivel deseado y se forma la fase fluida densa que contiene agua. Se necesitan unos 28 minutos para calentar el autoclave desde la temperatura ambiente a 349°C. Son necesarios unos 6 minutos más para elevar la temperatura desde 349 a 371°C. Se necesitan 6 minutos más aproximadamente para elevar la temperatura desde 371 a 399°C. Una vez alcan-

zada la temperatura final deseada, la temperatura se mantiene constante durante el periodo deseado de tiempo. Esta temperatura final constante y el periodo de tiempo a esta temperatura, se definen como la temperatura de reacción y tiempo de reacción respectivamente. Durante el tiempo de reacción, la presión del sistema de reacción incrementa a medida que avanza la reacción. La presión al comienzo de la reacción se define como la presión de reacción.

Después del tiempo de reacción deseado, a la temperatura y presión de reacción deseadas, la fase fluida densa que contiene agua se despresuriza y se destila instantáneamente del recipiente de reacción, separando el gas, fluido que contiene agua y residuos "ligeros", y dejando los residuos "pesados", catalizador, si está presente, y otros sólidos en el recipiente de reacción. Los residuos "ligeros" es la fracción hidrocarbonada líquida que hierve en o por debajo de la temperatura de reacción y los residuos "pesados" consisten en la fracción hidrocarbonada que hierve por encima de la temperatura de reacción.

El gas, fluido que contiene agua y residuos ligeros son atrapados en un recipiente a presión enfriado por nitrógeno líquido. El gas se separa por calentamiento del recipiente a presión a temperatura ambiente, analizándose entonces por espectroscopía de masas, cromatografía de gases e infra-rojos. La fase que contiene agua y los residuos ligeros son entonces purgados del recipiente a presión, por medio de gas comprimido y calentando ocasionalmente el recipiente. A continuación, el fluido que contiene agua y los residuos ligeros se separan por decantación. Alternativamente, esta separación se pospone hasta una etapa poste-

rior del procedimiento. Con los residuos ligeros se llevaron a cabo cromatogramas de gases.

5 Los residuos pesados y sólidos, incluyendo el catalizador, si está presente, se lavan del recipiente de reacción con cloroformo y los residuos pesados se disuelven en este disolvente. Los sólidos, incluyendo el catalizador, si está presente, se separan entonces de las soluciones que contienen los residuos pesados, por filtración. Después de la separación del cloroformo de los residuos pesados por destilación, se combinan los residuos ligeros y residuos pesados. En el caso de que el fluido que contiene agua no se haya separado de los residuos ligeros, entonces dicho fluido se separa de los residuos ligeros y pesados combinados, por centrifugación y decantación. Los residuos ligeros y pesados combinados se analizan respecto a su contenido en níquel, vanadio y azufre, relación atómica carbono-hidrógeno (C/H) y gravedad API. El agua se analiza con respecto a su contenido en níquel y vanadio y los sólidos se analizan con respecto a su contenido en níquel, vanadio y azufre. Para determinar los contenidos en níquel, vanadio y azufre, se utiliza la técnica de fluorescencia por rayos X.

15 Los ejemplos 39-41 ilustran que los catalizadores empleados en el método de esta invención no están sujetos al envenenamiento por compuestos que contienen azufre. Se efectúan tres experimentos, cada uno de ellos con monóxido de carbono en la cantidad de 24,5 kg/cm² manométricos en 90 mlc de agua, en un autoclave Magne-Dash de 240 ml, durante un tiempo de reacción de 4 horas. En estos ejemplos se utiliza como catalizador tricloruro de rutenio soluble en la cantidad de 0,1 g de RuCl₃ · 1-3H₂O. Adicionalmente, en el

ejemplo 40, el agua contiene 1 ml de tiofeno. Las condiciones de reacción y las composiciones de los productos en cada experimento, se muestran en la Tabla 9. La presencia de un compuesto que contiene azufre, tiofeno, no provoca el envenenamiento del catalizador o la inhibición del equilibrio agua-gas.

TABLA 9

Ejemplo	Temperatura de reacción (°C)	Presión de reacción	Composición del producto ²		
			H ₂	CO ₂	CO
39	354	175	39	32	29
40	350	175	25	23	52
41	350	178,5	26	22	52

Observaciones

- 1 Kg/cm² manométricos
- 2 Moles % normalizados de gas.

El ejemplo 42 ilustra que el sistema catalítico opera como un catalizador para la hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados. Cuando se ponen en contacto 15 g de 1-octeno con 30 g de agua en un autoclave Magne-Dash de 100 ml, durante 7 horas, a una temperatura de 350°C, y a una presión de reacción de 245 kg/cm² manométricos y una presión de argón de 56 kg/cm² manométricos, en presencia del catalizador RuCl₃·1-3H₂O soluble, el análisis de los productos detecto en los mismos dióxido de carbono, hidrógeno, metano, octano, cis- y trans-2-octeno y parafinas y olefinas conteniendo 5, 6 y 7 átomos de carbono. Estos productos indican que se ha verificado un craking e isomerización sustanciales del esqueleto y de la localización del punto de insaturación. Se obtiene un rendimiento del 40 % de octano cuando se hacen reaccionar 15 g de 1-octeno y 30 g de agua en presencia de 0,1 g de RuCl₃·1-3H₂O durante 3 horas, en el mismo reactor y a la misma temperatura, a una presión de reacción de 173,6

kg/cm² manométricos y a una presión de argon de 14 kg/cm² manométricos. A partir de la misma mezcla de reacción, se obtiene un rendimiento del 75 % de octano, en el mismo reactor y bajo las mismas condiciones, pero después de un tiempo de reacción de 7 horas y a una presión de reacción de 242,9 kg/cm² manométricos y a una presión de argon de 56 kg/cm² manométricos.

Los ejemplos 43-44 implican experimentos en donde los compuestos que contiene azufre, por ejemplo tiofeno y benzotiofeno, se descomponen a hidrocarburos, dióxido de carbono y azufre elemental. Estos ejemplos ilustran la eficacia del sistema catalítico a la hora de catalizar la desulfuración de compuestos orgánicos que contiene azufre.

En el ejemplo 43, se hace reaccionar una mezcla de 12 ml de tiofeno y 90 ml de agua en un autoclave Magne-Dash de 240 ml, en presencia de 0,1 g de catalizador soluble en RuCl₃·1-3H₂O a una temperatura de reacción de 350°C, bajo una presión de reacción de 220,5 kg/cm² manométricos y una presión de argon de 45,5 kg/cm² manométricos, y durante un tiempo de reacción de 4 horas, para producir hidrocarburos C₁ a C₄ y 0,1 g de azufre elemental sólido, pero no detectándose cantidades de óxidos de azufre o disulfuro de hidrógeno.

En el ejemplo 44, una mezcla de 23 ml de una solución de 8 moles % de tiofeno (es decir, 3 % en peso aproximadamente de azufre) en 1-hexeno y 90 ml de agua, se hace reaccionar en un autoclave Magne-Dash de 240 ml, en presencia de 2 g de un soporte de alúmina sólida conteniendo 5 % en peso de rutenio (equivalente a 0,1 g de RuCl₃·1-3H₂O) a una temperatura de reacción de 350°C, bajo

una presión de reacción de 245 kg/cm² manométricos y una presión de argón de 42 kg/cm² manométricos, y durante un tiempo de reacción de 4 horas, para producir productos hidrocarbonados que contienen azufre en la cantidad de 0,9 % en peso de la alimentación hidrocarbonada y en forma de tiofeno. Esta disminución en la concentración de tiofeno corresponde a una desulfuración del 70 %. La actividad del catalizador no disminuyó durante 4 experimentos discontinuos sucesivos.

Los ejemplos 45-52 implican el procesado de muestras de gasoil de vacío y combustibles residuales e ilustra que el sistema catalítico cataliza de un modo eficaz la desulfuración, desmetalización, cracking y enriquecimiento de las fracciones hidrocarbonadas. Las composiciones de las alimentaciones hidrocarbonadas usadas, se muestran en la Tabla 10. Los aceites residuales utilizados en estos ejemplos son designados por la letra "A" en la Tabla 10.

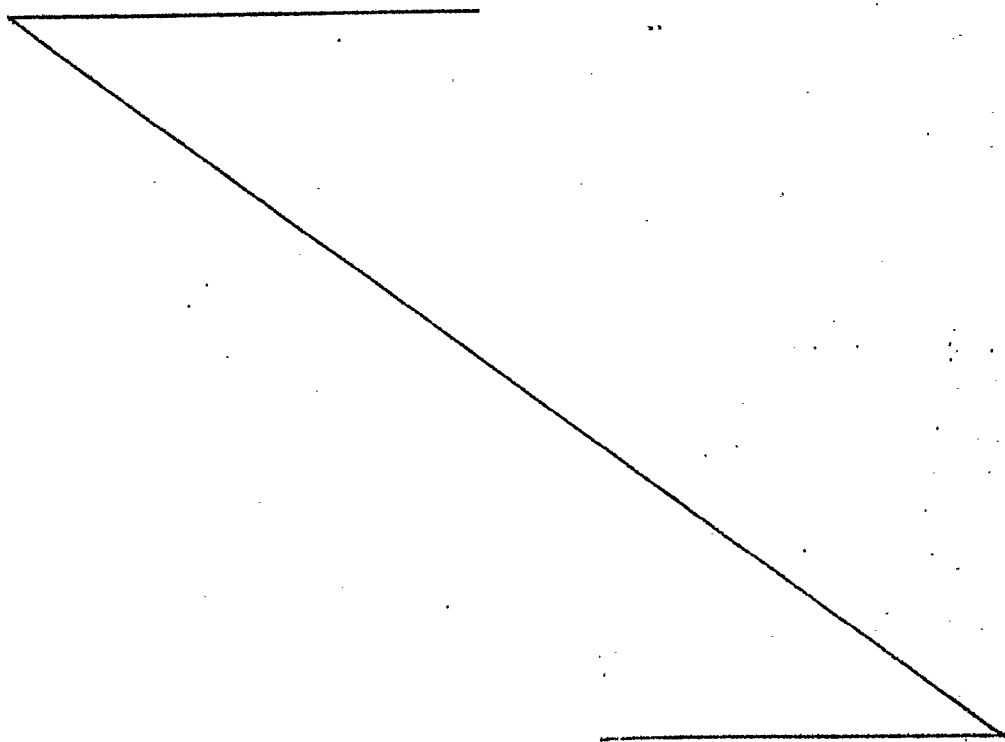


TABLA 10

Análisis	Gas-oil	Aceites resi- duales atmos- féricos-A		Aceites de arena impregnada de brea		Aceites residuales atmosféricos-B			Aceite resi- dual de vacío-C
	de vacío	C	Kafji	Directa	De cabeza	C	Kafji	Cyrus	
Azufre ¹	2,56	3,6	4,3	4,56	5,17	3,89	3,44	5,45	4,64
Vanadio ²		30	84	182	275	93	25	175	54
Níquel ²		14	30	74	104	31	16	59	34
Carbón ¹				83,72	82,39	84,47	85,04	84,25	84,88
Hidrógeno ¹				10,56	9,99	10,99	11,08	10,20	10,08
Relación atómica H/C				1,514	1,455	1,56	1,56	1,45	1,43
Gravedad API				12,2	12,7,1	14,8	15,4	9,8	5,4
Fracción que hierva por debajo de 343°C	15	15	15	29,4	9,7	10,6	12,0	6,9	9,1

Observaciones

- 1 % en peso
- 2 Partes por millón.
- 3 API.

TABLA 10

Análisis	Gas-oil de vacío	Aceites resi- duales atmos- féricos-A		Aceites de arena impregnada de brea		Aceit Khaf:
		<u>C</u>	<u>Kafji</u>	<u>Directa</u>	<u>De cabeza</u>	
Azufre ¹	2,56	3,6	4,3	4,56	5,17	3,89
Vanadio ²		30	84	182	275	93
Niquel ²		14	30	74	104	31
Carbono ¹				83,72	82,39	84,4
Hidrógeno ¹				10,56	9,99	10,9
Relación atómica H/C				1,514	1,455	1,5 14,8
Gravedad API				12,2	7,1	
Fracción que hierve por debajo de 343°C	15	15	15	29,4	9,7	10,6

Observaciones

- 1 % en peso
- 2 Partes por millón.
- 3 ° API.

s resi- atmos- s-A	Aceites de arena impregnada de brea		Aceites residuales atmosféricos-B			Aceite resi- dual de vacío-C
	<u>Kafji</u>	<u>Dirécta</u>	<u>De cabeza</u>	<u>Khafji</u>	<u>C</u>	
4,3	4,56	5,17	3,89	3,44	5,45	4,64
84	182	275	93	25	175	54
30	74	104	31	16	59	34
	83,72	82,39	84,47	85,04	84,25	84,88
	10,56	9,99	10,99	11,08	10,20	10,08
			1,56	1,56	1,45	1,43
	1,514	1,455	14,8	15,4	9,8	5,4
	12,2	7,1				
15	29,4	9,7	10,6	12,0	6,9	9,1

Los ejemplos 45-48 implican gas oil de vacío; los ejemplos 49-50 implican aceite residual atmosférico C; y los ejemplos 51-52 implican aceite residual Kafji. El ejemplo 45 implica gas oil de vacío bajo condiciones similares a las usadas en los ejemplos 46-48 pero en ausencia de catalizador, y se introduce en fines comparativos. Las condiciones experimentales, composición del producto y grado de separación de azufre, níquel y vanadio en estos ejemplos, se resumen en la Tabla 11. Los productos líquidos están caracterizados por tener un punto de ebullición inferior o superior en función de si hierven en o por debajo de la temperatura de reacción o por encima de la misma, respectivamente. La temperatura de reacción es de 380°C y en cada ejemplo se utiliza un autoclave Magne-Dash de 300 ml, de aleación Hastelloy B. Se añaden rutenio, rodio y osmio en forma de $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solubles, respectivamente. El porcentaje de separación de azufre, níquel y vanadio se registra como el porcentaje del contenido en azufre, níquel y vanadio de la alimentación hidrocarbonada separado del producto.

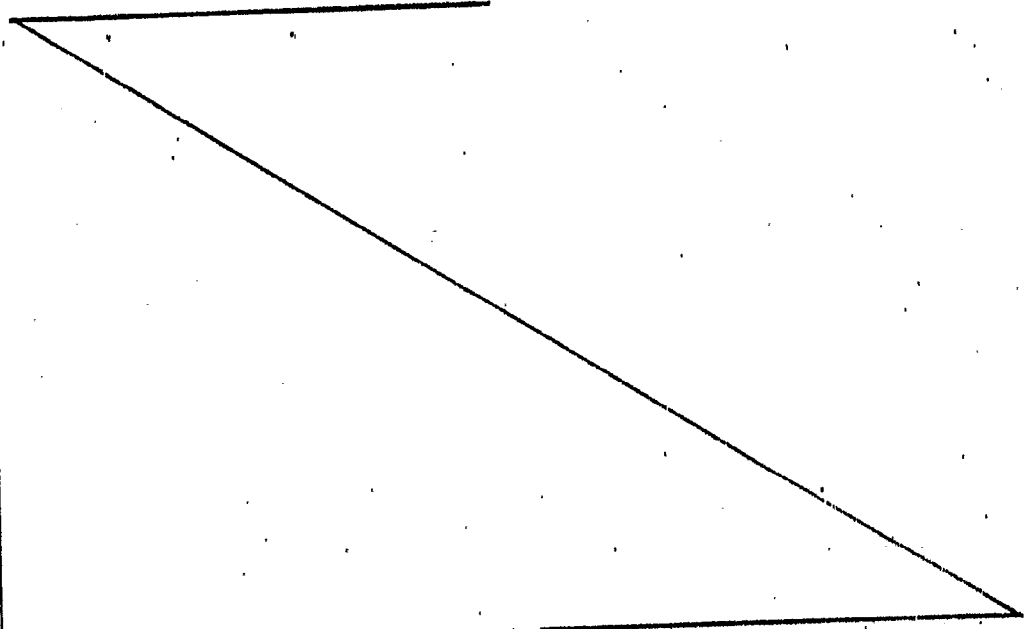


TABLA 11

	Ejemplo 45	Ejemplo 46	Ejemplo 47	Ejemplo 48	Ejemplo 49	Ejemplo 50	Ejemplo 51	Ejemplo 52
Presión de reacción ¹	189	161	245	259	255,5	264,25	254,1	255,5
Presión de argón ¹	31,5	31,5	21	31,5	28	31,5	28	28
Tiempo de reacción ²	7	6	6	2	16	16	13	13
Relación en peso aceite/agua ³	5,4	6	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agua añadida ³	20	20	96	90	96	96	96	96
Catalizador	Ninguno	Ru	Ru	Os+Rh	Ru	Os	Ru	Os
Concentración de catalizador ⁴	-	0,03	0,04	0,07+	0,03	0,09	0,03	0,09
Composición de producto								
Gas	3	4	11	21	12	22	10	10
Líquido de punto de ebullición inferior	49	46	79	79	50	-	22	30
Líquido de punto de ebullición superior	48	50	10	0	32	-	68	51
Contenido en azufre ⁶	2,36	2,25	1,97	2,08	2,0	2,6	2,8	3,4
Contenido en níquel ^{6,7}	-	-	-	-	9	-	10	2
Contenido en vanadio ^{6,7}	-	-	-	-	6	-	16	9
% de separación de azufre	8	12	23	20	48	28	34	20
% de separación de níquel	-	-	-	-	36	-	67	93
% de separación de vanadio	-	-	-	-	80	-	81	89

Observaciones

- 1 kg/cm² manométricos
- 2 horas
- 3 gramos
- 4 Las cantidades añadidas de catalizador se presentan en gramos y en el mismo orden en que se indican los catalizadores correspondientes.
- 5 % en peso de la alimentación hidrocarbonada excepto cuando se diga lo contrario.
- 6 Obtenido de un análisis de las fracciones líquidas combinadas.
- 7 Partes por millón.

TABLA 11

	Ejemplo 45	Ejemplo 46	Ejemplo 47	Ejemplo 48	Ejemplo 49	Ejer. 50
				7		
Presión de reacción ¹	189	161	245	259	255,5	264
Presión de argon ¹	31,5	31,5	21	31,5	28	31,
Tiempo de reacción ²	7	6	6	2	16	16
Relación en peso aceite/agua	5,4	6	0,2	0,3	0,3	0,3
Agua añadida ³	20	20	96	90	96	96
Catalizador	Ninguno	Ru	Ru	Cs+Rh	Ru	Os
Concentración de ca- talizador ⁴	-	0,03	0,04	0,07+ 0,03	0,03	0,0
Composición de produc- to ⁵ Gas	3	4	11	21	12	22
Líquido de punto de ebullición inferior	49	46	79	79	50	-
Líquido de punto de ebullición superior	48	50	10	0	32	-
Contenido en azufre ⁶	2,36	2,25	1,97	2,08	2,0	2,6
Contenido en níquel ^{6,7}	-	-	-	-	9	-
Contenido en vanadio ^{6,7}	-	-	-	-	6	-
% de separación de azufre	8	12	23	20	48	28
% de separación de níquel	-	-	-	-	36	-
% de separación de vanadio	-	-	-	-	80	-

Observaciones

- 1 kg/cm² manométricos
- 2 horas
- 3 gramos
- 4 Las cantidades añadidas de catalizador se presentan en gramos y en el mismo orden en que se indican los catalizadores correspondientes.
- 5 % en peso de la alimentación hidrocarbonada excepto cuando se diga lo contrario.
- 6 Obtenido de un análisis de las fracciones líquidas combinadas.
- 7 Partes por millón.

Lo	Ejemplo 49	Ejemplo 50	Ejemplo 51	Ejemplo 52
7	255,5	264,25	254,1	255,5
	28	31,5	28	28
	16	16	13	13
	0,3	0,3	0,3	0,3
	96	96	96	96
n	Ru	Os	Ru	Os
t.	0,03	0,09	0,03	0,09
	12	22	10	10
	50	-	22	30
	32	-	68	51
	2,0	2,6	2,8	3,4
	9	-	10	2
	6	-	16	9
	48	28	34	20
	36	-	67	93
	80	-	81	89

n
li-

uan-

m-

La comparación de los resultados de la Tabla 11, indica que incluso el procesado térmico sin la adición de catalizador desde una fuente externa, causa un considerable cracking y enriquecimiento y una pequeña cantidad de desulfuración de la fracción hidrocarbonada. Con una relación en peso de aceite/agua relativamente alta, las composiciones de los productos obtenidos a partir del procesado térmico y a partir del procesado en presencia de un catalizador de rutenio, son similares. Con una relación en peso de aceite/agua inferior, el análisis de los productos revela un cracking más extensivo en presencia de un catalizador de rutenio. Además, bajo condiciones similares y con un catalizador de rutenio o de una combinación rodio-osmio, se produce una conversión prácticamente completa de la alimentación líquida en gases y productos líquidos que hierven a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura de reacción. El aceite, que se separa por desulfuración, se encuentra en forma de azufre elemental cuando la densidad del agua es de por lo menos 0,1 g/ml, por ejemplo, cuando la relación en peso de aceite/agua es de 0,2 o 0,3. Sin embargo, el azufre separado se encuentra en forma de sulfuro de hidrógeno cuando la densidad del agua es inferior a 0,1 g/ml, por ejemplo cuando la relación en peso de aceite/agua es de 5,4 o 6. Esto indica claramente un cambio en el mecanismo de desulfuración de compuestos orgánicos tras el contacto con la fase que contiene agua densa, en función de la densidad del agua de la fase que contiene agua densa.

Los ejemplos 53-54 implican promotores del sistema catalítico de esta invención. Los hidróxidos y carbonatos básicos de metales y los óxidos de metales de transición,

con preferencia óxidos de metales de los grupos IVB, VB, VIB y VIIB de la Tabla Periódica, no funcionan como catalizadores para el proceso de reformado con agua, pero promueven de un modo eficaz la actividad de los catalizadores de esta invención que cataliza realmente el reformado con agua.

El promotor se puede añadir como un sólido y enlecharse en la mezcla de reacción o como una sal soluble en agua, por ejemplo cloruro de manganeso o permanganato potásico que produce el correspondiente óxido bajo las condiciones usadas en el método de esta invención. Alternativamente, el promotor se puede depositar sobre un soporte y utilizarse como tal en una configuración de flujo en lecho fijo o enlecharse en el fluido que contiene agua. La relación del número de átomos de metal del promotor al número de átomos de metal del catalizador, es del orden de 0,5 a 50 aproximadamente, con preferencia de 3 a 5 aproximadamente.

Los rendimientos de los productos del proceso de reformado con agua constituyen unos buenos indicadores de la actividad promocional. En el proceso de reformado con agua, se forman in situ hidrógeno y monóxido de carbono mediante la reacción de parte de la alimentación de hidrocarburo con agua. El monóxido de carbono producido reacciona con agua formando dióxido de carbono y más hidrógeno in situ. El hidrógeno así generado reacciona entonces con parte de la alimentación hidrocarbonada para formar materiales saturados. Adicionalmente, parte del hidrocarburo se hidrocraquea para formar metano. De este modo, los rendimientos de producto saturado, dióxido de carbono y metano constituyen unas buenas medidas de la actividad promocional cuando está presente un promotor en el sistema catalítico.

Los rendimientos de hexano obtenidos procesando 1-hexeno en los ejemplos 53 y 54, se indican en las figuras 5 y 6 respectivamente. El rendimiento en hexano se muestra en términos del porcentaje molar de 1-hexeno alimentado que se convierte a hexano en el producto.

En los ejemplos 53 y 54, se utilizan una temperatura de reacción de 350°C, un tiempo de reacción de 2 horas, 90 g de agua, $17 \pm 0,5$ g de 1-hexeno y un autoclave Magne-Dash de 300 ml, de aleación Hastelloy B. En la figura 5, los experimentos a partir de los cuales se obtuvieron los puntos indicados con 1 a 5, se utilizaron presiones de reacción de 241,5, 238, 206, 241,5 y 245 kg/cm² manométricos, respectivamente, y presiones de argón de 45,5, 45,5, 0, 43,4 y 43,4 kg/cm² manométricos, respectivamente. Los experimentos correspondientes a los puntos indicados con 1 a 3, utilizaron 0,2 g de dióxido de manganeso como promotor, mientras que los experimentos correspondientes a los puntos 4 y 5 no utilizaron promotor. En la figura 6, los experimentos a partir de los cuales se obtuvieron los puntos 1 a 3, utilizaron presiones de reacción de 206, 249,2 y 203 kg/cm² manométricos, respectivamente, y presiones de argón de 45,5 kg/cm² manométricos.

La figura 5 demuestra el incremento del rendimiento en hexano al incrementar las cantidades de catalizador de rutenio y con ausencia de promotor o con la adición de 0,2 g de dióxido de manganeso como promotor. Similarmente, la figura 6 muestra el incremento del rendimiento en hexano al incrementar las cantidades de promotor de dióxido de manganeso y al estar presente 0,1 g del catalizador $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$. Estos gráficos indican que, en ausencia del catalizador, el promotor por sí solo no muestra ninguna actividad catalítica

de reformado con agua, siendo el rendimiento en hexano inferior a 2 moles % de la alimentación. Asimismo, y para una concentración determinada de catalizador, la adición de 0,2 g del promotor produce rendimientos, sustancialmente incrementados, de hexano en el producto.

5

Los ejemplos 55-68 implican experimentos discontinuos de 2 horas en un autoclave Magne-Dash de 300 ml de aleación Hastelloy B, utilizando 0,1 g del catalizador $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ y 0,2 g de diversos óxidos de metales de transición, a 350°C. La presión de argon fue de 45,5 kg/cm^2 manométricos, en cada ejemplo. Los rendimientos de hexano, dióxido de carbono y metano se muestran en la Tabla 12.

10

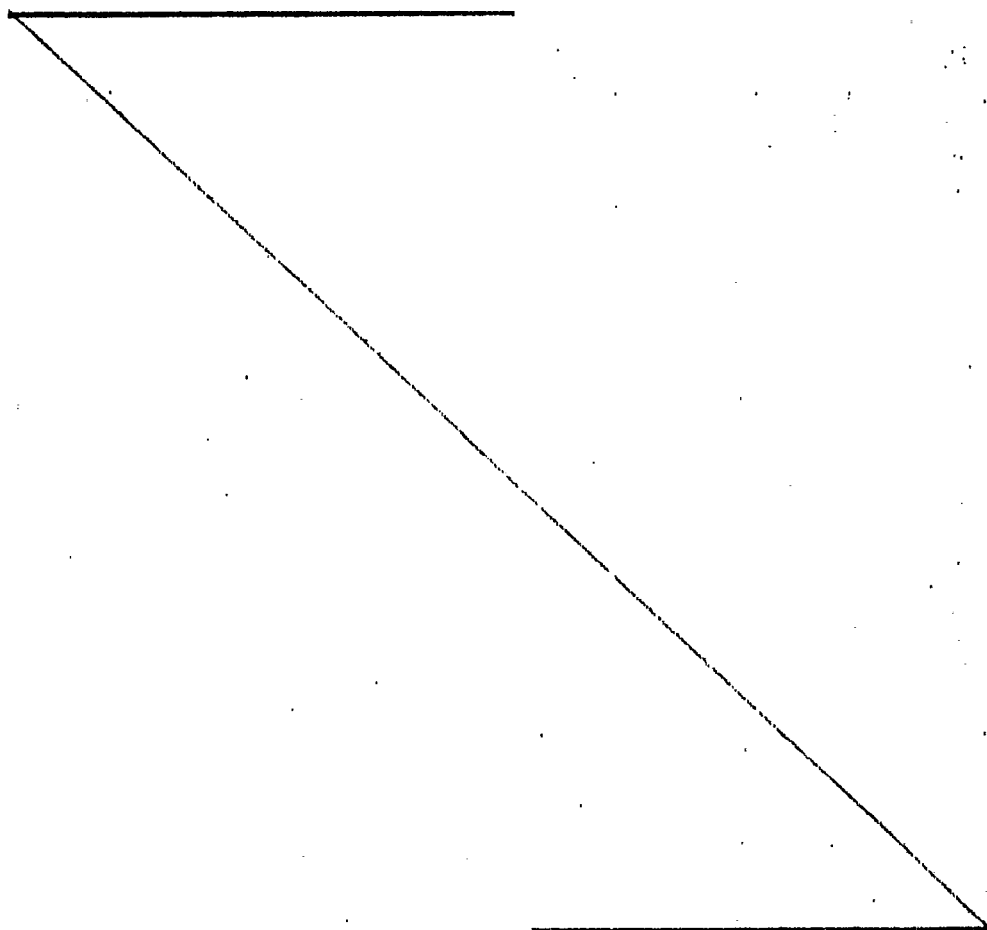


TABLA 12

Ejemplo	Promotor	Composición de alimentación ¹		Presión de reacción	Rendimientos		
		1-Hexeno	Agua		Hexano	Dióxido de carbono ⁴ Metano ⁴	
55	-	17,8	88,0	203	25	0,04	0,03
56	V ₂ O ₅	16,4	90,9	-	39	0,07	0,04
57	Cr ₂ O ₃	16,6	89,8	232,75	32	0,07	0,02
58	MnO ₂	16,9	90,0	245	57	0,05	0,06
59	Fe ₂ O ₃	15,9	88,7	-	37	0,09	0,03
60	TiO ₂	16,5	89,1	-	30	0,05	0,03
61	MoO ₃	16,4	89,5	241,5	30	0,065	0,06
62	CuO	16,2	89,8	-	17	0,025	-
63	BaO	16,3	90,0	227,5	2	0	0
64	ZrO ₂	16,4	90,1	252	27	0,08	0,011
65	Nb ₂ O ₅	16,5	90,5	210	26	0,068	0,010
66	Ta ₂ O ₅	12,5	75,8	269,5	27	0,038	0,007
67	ReO ₂	16,4	89,2	-	27	0,01	-
68	WO ₃	17,6	90,6	-	33	0,053	0,009

Observaciones

- 1 gramos.
- 2 kg/cm² manométricos
- 3 Moles % de alimentación hidrocarbonada
- 4 Moles.

TABLA 12

Ejemplo	Promotor	Composición de alimentación ¹		P d r
		1-Hexeno	Agua	
55	-	17,8	88,0	
56	V ₂ O ₅	16,4	90,9	
57	Cr ₂ O ₃	16,6	89,8	
58	MnO ₂	16,9	90,0	
59	Fe ₂ O ₃	15,9	88,7	
60	TiO ₂	16,5	89,1	
61	MoO ₃	16,4	89,5	
62	CuO	16,2	89,8	
63	BaO	16,3	90,0	
64	ZrO ₂	16,4	90,1	
65	Nb ₂ O ₅	16,5	90,5	
66	Ta ₂ O ₅	12,5	75,8	
67	ReO ₂	16,4	89,2	
68	WO ₃	17,6	90,6	

Observaciones

1 gramos.

2 kg/cm² manométricos

3 Moles % de alimentación hidrocarbonada

4 Moles.

ción de alimentación ¹	Presión de reacción	Rendimientos		
		Hexano	Dióxido de carbono ⁴	Metano ⁴
Agua				
88,0	203	25	0,04	0,03
90,9	-	39	0,07	0,04
89,8	232,75	32	0,07	0,02
90,0	245	57	0,05	0,06
88,7	-	37	0,09	0,03
89,1	-	30	0,05	0,03
89,5	241,5	30	0,065	0,06
89,8	-	17	0,025	-
90,0	227,5	2	0	0
90,1	252	27	0,08	0,011
90,5	210	26	0,068	0,010
75,8	269,5	27	0,038	0,007
89,2	-	27	0,01	-
90,6	-	33	0,053	0,009

nada

Existió un incremento en rendimiento de hexano con la totalidad de óxidos utilizados, a excepción del óxido de bario. Solamente existió un pequeño incremento en el rendimiento de hexano cuando se utilizó óxido cúprico. Por lo tanto, de los promotores ilustrados, la promoción eficaz de la actividad catalítica en el reformado con agua, se consigue principalmente con los óxidos de metales de transición.

La relación del rendimiento de metano en moles al rendimiento de dióxido de carbono en moles o al rendimiento de hexano en moles % de la alimentación hidrocarbonada, constituye una indicación de los grados relativos a los cuales proceden las reacciones competitivas de hydrocracking y formación de hidrógeno in situ por el reformado con agua. Los resultados mostrados en la Tabla 12 indican que un promotor determinado cataliza el hydrocracking y la producción de hidrógeno en diferentes grados. En consecuencia, eligiendo uno de los promotores entre ellos, es posible dirigir la selectividad bien hacia el hydrocracking o bien hacia la producción de hidrógeno, así como para promover la actividad del catalizador.

No se ha propuesto ninguna teoría en particular para el mecanismo mediante el cual los hidróxidos y carbonatos básicos de metales y los óxidos de metales de transición promueven la actividad de los catalizadores en el método de esta invención. Sin embargo, existe cierta evidencia como para indicar que la promoción de la actividad catalítica por los óxidos de metales de transición es al menos un efecto químico y no un efecto superficial. Para ilustrar esto, se llevo a cabo el ejemplo 69 bajo las mismas condiciones experimentales usadas en el ejemplo 55, pero empleando un catalizador de 1 g de trozos de carbón activo de elevada área superficial, conte-

niendo 5 % en peso de rutenio, es decir 0,5 mmoles de rutenio, lo cual es equivalente a 0,1 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$, no estando presente promotor alguno. Los trozos de carbón tenían un área superficial de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. El rendimiento en hexano fue de 12 moles % y el rendimiento en dióxido de carbono de 0,017 moles. Ambos rendimientos fueron más pequeños que los correspondientes rendimientos encontrados en el ejemplo 55 en ausencia de un promotor.

Los ejemplos 70-76 demuestran los diversos grados de eficacia de las distintas combinaciones de catalizadores y promotores en la catálisis del cracking, hidrogenación, isomerización del esqueleto e isomerización de la posición olefínica de la alimentación hidrocarbonada. En cada caso, la alimentación hidrocarbonada consistía en una solución de 36 % de 1-hexeno en el diluyente benceno, excepto en el ejemplo 74 en donde el benceno fue sustituido por etilbenceno. En cada ejemplo, la reacción se efectuó en un autoclave Magne-Dash de 300 ml, de aleación Hastelloy B, bajo una presión de argón de $45,5 \text{ kg/cm}^2$ manométricos, a una temperatura de reacción de 350°C y durante un tiempo de reacción de 2 horas. Las composiciones de la alimentación, presiones, composiciones catalíticas, rendimientos en productos y conversiones de la alimentación de 1-hexeno, se muestran en la Tabla 13.

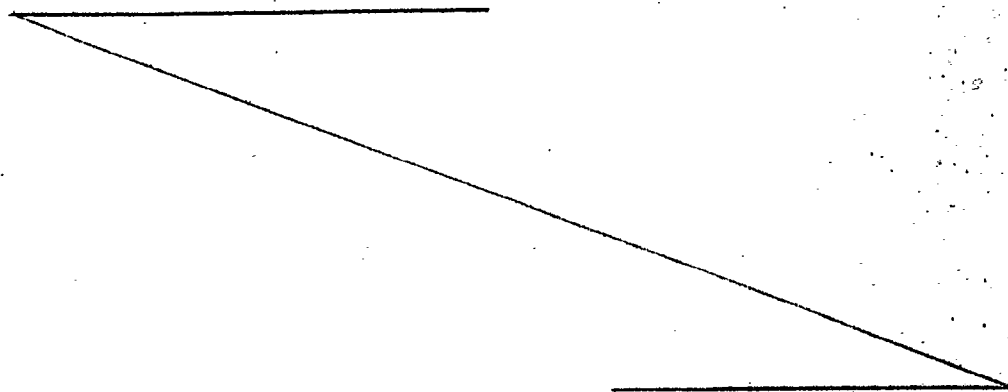


TABLA 13

	Ejemplo No.						
	70	71	72	73	74	75	76
Composición de alimentación¹							
Hidrocarburo	18	17	15	17	17	16	16
Agua	91	91	90	91	91	91	91
Presión de reacción²							
	182	238	241,5	248,5	248,5	248,5	231
Composición del catalizador¹							
RuCl ₃ · 1-3H ₂ O	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Na ₂ CO ₃	-	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3
TaCl ₅	-	0,2	-	-	0,2	0,2	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	0,2
Rendimientos de productos³							
Metano	1	7	4	2	5	4	6
n-pentano	1	12	7	5	7	6	9
n-hexano	26	71	66	68	87	82	84
% Conversión de alimentación de 1-hexeno³							
	97	98	97	97	98	99	99

Observaciones

- 1 gramos.
- 2 kg/cm² manométricos.
- 3 Moles % de alimentación de 1-hexeno.

La elevada conversión de 1-hexeno en el ejemplo 70 refleja la isomerización esquelética a metilpenteno y la isomerización de la posición olefínica a 2- y 3-hexeno, pero solamente se produjo un rendimiento del 26 % en hexano con el sistema catalítico sin promover. La adición de un óxido de metal de transición, una sal de metal de transición (por ejemplo, pentacloruro de tántalo) que formó un óxido de metal de transición bajo las condiciones usadas, o de un carbonato básico, provocó un incremento sustancial en el rendimiento de hexano. Cuando el sistema catalítico era básico, la isomerización esquelética fue suprimida completamente, pero todavía se presentó la isomerización de la posición olefínica. Ninguno de los sistemas catalíticos de los ejemplos 70-76 resultó eficaz en el cracking o hidrogenación de los diluyentes, benceno y etilbenceno. Cuando se utilizó etilbenceno como diluyente, solamente se produjeron trazas de productos desalquilados, benceno y tolueno.

Los ejemplos 77-83 demuestran la eficacia relativamente alta de ciertos miembros del sistema catalítico del método de esta invención, para catalizar el cracking de alquil-aromáticos. En cada ejemplo, la alimentación hidrocarbonada consistía en una solución de 43 moles % de 1-hexano y 57 moles % de etilbenceno. En cada ejemplo, el hidrocarburo y el agua se pusieron en contacto durante 2 horas en un autoclave Mange-Dash de 300 ml, de aleación Hastelloy B, a una temperatura de reacción de 350°C y bajo una presión de argón de 45,5 kg/cm² relativos. Las composiciones de la alimentación, presiones de reacción, composiciones catalíticas y rendimientos de productos, se muestran en la tabla 14.

TABLA 14

	Ejemplo No.						
	77	78	79	80	81	82	83
Composición de alimentación ¹							
Hidrocarburo	17	17	18	17	16	16	16
Agua	89	91	90	90	91	90	90
Presión de reacción ²	224	210,5	203	203	185,5	178,5	178,5
$\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Na_2CO_3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
H_2PtCl_3	-	0,1	-	-	-	-	-
CoCl_3	-	-	-	-	-	-	0,1
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,05	-	-	0,1	0,2	-	-
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	0,10	-
PdCl_2	-	-	0,1	-	-	-	-
Rendimiento							
Hexano ³	20	68	47	85	85	88	58
Benceno ⁴	1	2	1	4	3	3	1
Tolueno ⁴	1	1	2	14	8	4	1

Observaciones

- 1 gramos.
- 2 kg/cm^2 manométricos
- 3 Producido a partir de 1-hexeno indicado como moles % de alimentación de 1-hexeno.
- 4 Producido a partir de etilbenceno e indicado como moles % de alimentación de alquilbenceno.

Si bien todos los sistemas catalíticos utilizados en los ejemplos 77-83 fueron eficaces para catalizar la actividad de reformado con agua que implica al 1-hexeno, solamente el iridio y el rodio fueron eficaces en la disociación de etilbenceno a benceno y tolueno. La comparación de los rendimientos del producto de los ejemplos 80-82 indica que la disociación de los alquilaromáticos se efectúa utilizando un sistema catalítico que comprende la combinación de iridio o rodio con uno u otro de los catalizadores de la invención, pero no iridio o rodio por sí solos.

Los ejemplos 84-86 demuestran que los alquilbencenos son disociados usando el método de esta invención con el mismo sistema catalítico empleado en el ejemplo 80, incluso en ausencia de una olefina en la alimentación hidrocarbonada. Cada uno de estos ejemplos implica experimentos de dos horas en un reactor Magne-Dash de 300 ml, de aleación Hastelloy B, a una temperatura de reacción de 350°C y bajo una presión de argon de 45,5 kg/cm² manométricos. Las composiciones de alimentación, cantidades de agua añadida, presiones de reacción y rendimientos de productos procedentes del cracking de los alquilaromáticos, se muestran en la Tabla 15.

TABLA 15

	<u>Ejemplo</u> <u>84</u>	<u>Ejemplo</u> <u>85</u>	<u>Ejemplo</u> <u>86</u>
Composición de alimentación ¹			
etilbenceno	0,15	-	-
propilbenceno	-	0,050	-
tolueno	-	-	0,16
n-heptano	-	0,12	-
agua ²	91	91	92

TABLA 15 (Continuación)

	Ejemplo 84	Ejemplo 85	Ejemplo 86
Presión de reacción ³	171,5	210	203
Composición del producto			
5 metano	0,05	0,05	0,008
benceno	0,001(1%) ⁴	0,001(2%) ⁴	0,005(3%) ⁴
tolueno	0,013(12%) ⁴	0,007(14%) ⁴	0,15
etilbenceno ⁵	0,13	0,004(8%) ⁴	0,001(0,6%) ⁴
propilbenceno	-	0,039	-

Observaciones

- 10
- 1 Moles, excepto cuando se diga otra cosa
 - 2 gramos.
 - 3 kg/cm² manométricos
 - 4 Moles % de la alimentación de alquilaromáticos, en paréntesis
 - 15 5 incluyendo xilenos.

20 El ejemplo 87 demuestra que los hidrocarburos saturados pueden ser craqueados en el método de esta invención utilizando el mismo sistema catalítico que en el ejemplo 80. En este ejemplo, se mezclan 15,9 g de n-heptano y 92,4 g de agua, en un autoclave Magne-Dash, de 300 ml, de aleación Hastelloy B y se calienta a una temperatura de reacción de 350°C, bajo una presión de reacción de 217 kg/cm² manométricos y una presión de argón de 45,5 kg/cm² manométricos, durante un tiempo de reacción de 2 horas. En la reacción se produce 25 metano en una cantidad de 0,67 g, correspondiente a 4,2 % en peso de la alimentación de n-heptano. El hecho de que solamente se encontraran trazas de productos que tienen un número de carbonos superior al metano, indica que cuando se craquea una molécula de hidrocarburo saturado, dicho cracking es completo.

Los ejemplos 88-117 implican el procesado de alimentaciones de aceite de arena impregnada de brea en un reactor Magne-Drive, de 300 ml, de aleación Hastelloy C.

5 Las propiedades de las alimentaciones de arena impregnada de brea utilizadas en estos ejemplos, se muestran en la tabla 10. El aceite de arena impregnada de brea de cabeza es el aceite de arena impregnada de brea directo cuyas propiedades se presentan en la tabla 10, pero a partir del cual se ha preparado aproximadamente 25 % en peso de material ligero.

10 El aceite de arena impregnada de brea directo se utilizó como alimentación en los ejemplos 88-103, mientras que el aceite de arena impregnada de brea de cabeza se utilizó como alimentación en los ejemplos 104-107. Las condiciones experimentales usadas y los resultados de análisis de los productos
15 obtenidos en estos ejemplos, se muestran en las tablas 16 y 17 respectivamente. La temperatura de reacción fue de 400°C en cada ejemplo. El rutenio, rodio y osmio se añadieron en forma de $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, solubles, respectivamente. Cada componente del sistema catalítico de cada ejemplo, se
20 añadió o bien en forma de su solución acuosa o bien como el sólido en una lechada sólido-agua, en función de si el componente fuese soluble o no en agua.

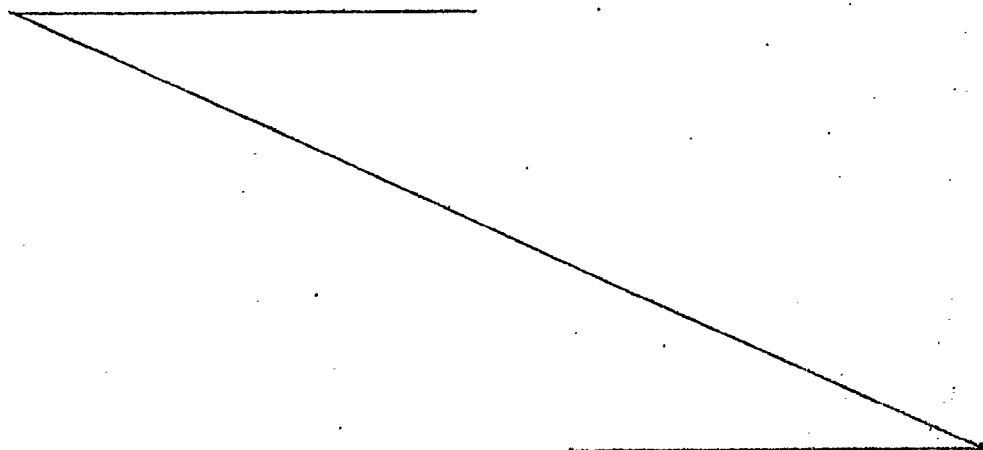


TABLA 16

Ejemplo	Tiempo de reacción	Presión de reacción	Presión de argón	Presión de argón	Cantidad de agua añadida	Relación en peso aceite/agua	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido
88	6	318,5	31,5	91	1:3	Rh+Os	0,15+0,14	
89	6	325,5	31,5	90	1:3	Ru	0,15	
90	2	322	31,5	90	1:3	Ru	0,15	
91	6	318	31,5	90	1:3	-	-	
92	3	314,5	28	90	1:3	-	-	
93	1	314,5	28	90	1:3	-	-	
94	3	314,5	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14	
95	1	315	28	91	1:3	Rh+Os	0,15+0,14	
96	1	309,75	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14	
97	2	287	28	90	1:3	Fe ₂ O ₃ +MnO ₄	0,10+0,10	
98	1	297,5	28	80	1:2	Ru+Os	0,15+0,20	
99	1	297,5	28	80	1:2	Rh+Os	0,15+0,20	
100	1	314,5	28	90	1:3	FeCl ₃ +MnO ₂	0,10+0,05	
101	2	294	28	80	1:3	NaOH	0,04	
102	2	294	28	80	1:3	Ru+NaOH	0,15+0,04	
103	1	311	28	91	1:3	MnO ₂	0,30	
104	1	311	28	90	1:3	-	-	
105	3	311	28	90	1:3	-	-	
106	3	311	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14	
107	1	314,5	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14	
108	1	311,5	28	90	1:3	Ru+Os	0,15+0,14	
109	2	290,5	28	80	3:8	Ru	0,15	
110	2	297,5	28	90	1:3	FeCl ₃ +MnO ₄	0,10+0,10	
111	1	287	28	80	1:2	Rh+Os	0,15+0,20	
112	1	295,75	28	80	1:2	Ru+Os	0,15+0,20	
113	1	287	28	90	1:3	FeCl ₃ +MnO ₂	0,10+0,05	
114	1	321	28	90	1:3	Ru+MnO ₂	0,15+0,05	
115	1	321	28	90	1:3	Ru+MnO ₂	0,15+0,30	
116	2	304,5	28	80	1:3	NaOH	0,04	
117	1	297,5	28	90	1:3	MnO ₂	0,30	

TABLA 16

Ejemplo	Tiempo de reacción ¹	Presión de reacción ²	Presión de argón ²	Cantidad de agua añadida ³	Relación aceite,
88	6	318,5	31,5	91	1:
89	6	325,5	31,5	90	1:
90	2	322	31,5	90	1:
91	6	318	31,5	90	1:
92	3	314,5	28	90	1:
93	1	314,5	28	90	1:
94	3	314,5	28	90	1:
95	1	315	28	91	1:
96	1	309,75	28	90	1:
97	2	287	28	90	1:
98	1	297,5	28	80	1:
99	1	297,5	28	80	1:
100	1	314,5	28	90	1:
101	2	294	28	80	1:
102	2	294	28	80	1:
103	1	311	28	91	1:
104	1	311	28	90	1:
105	3	311	28	90	1:
106	3	311	28	90	1:
107	1	314,5	28	90	1:
108	1	311,5	28	90	1:
109	2	290,5	28	80	3:
110	2	297,5	28	90	1:
111	1	287	28	80	1:
112	1	295,75	28	80	1:
113	1	287	28	90	1:
114	1	321	28	90	1:
115	1	321	28	90	1:
116	2	304,5	28	80	1:
117	1	297,5	28	90	1:

Cantidad de /ua añadida ³	Relación en peso aceite/agua	Catalizador	Cantidad de cataliza- dor añadido ⁴
91	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
90	1:3	Ru	0,15
90	1:3	Ru	0,15
90	1:3	-	-
90	1:3	-	-
90	1:3	-	-
90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
91	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
90	1:3	Fe ₂ O ₃ +MnO ₄	0,10+0,10
80	1:2	Ru+Os	0,15+0,20
80	1:2	Rh+Os	0,15+0,20
90	1:3	FeCl ₃ +MnO ₂	0,10+0,05
80	1:3	NaOH ⁹	0,04
80	1:3	Ru+NaOH	0,15+0,04
91	1:3	MnO ₂	0,30
90	1:3	-	-
90	1:3	-	-
90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
90	1:3	Ru+Os	0,15+0,14
80	3:8	Ru	0,15
90	1:3	FeCl ₃ +MnO ₄	0,10+0,10
80	1:2	Rh+Os	0,15+0,20
80	1:2	Ru+Os	0,15+0,20
90	1:3	FeCl ₃ +MnO ₂	0,10+0,05
90	1:3	Ru+MnO ₂	0,15+0,05
90	1:3	Ru+MnO ₂	0,15+0,30
80	1:3	NaOH	0,04
90	1:3	MnO ₂	0,30

Observaciones Tabla 16

1 horas.

2 kg/cm² manométricos.

3 gramos.

5

4 Las cantidades añadidas de catalizador se presentan en gramos y en el mismo orden en el cual se indican los correspondientes catalizadores.

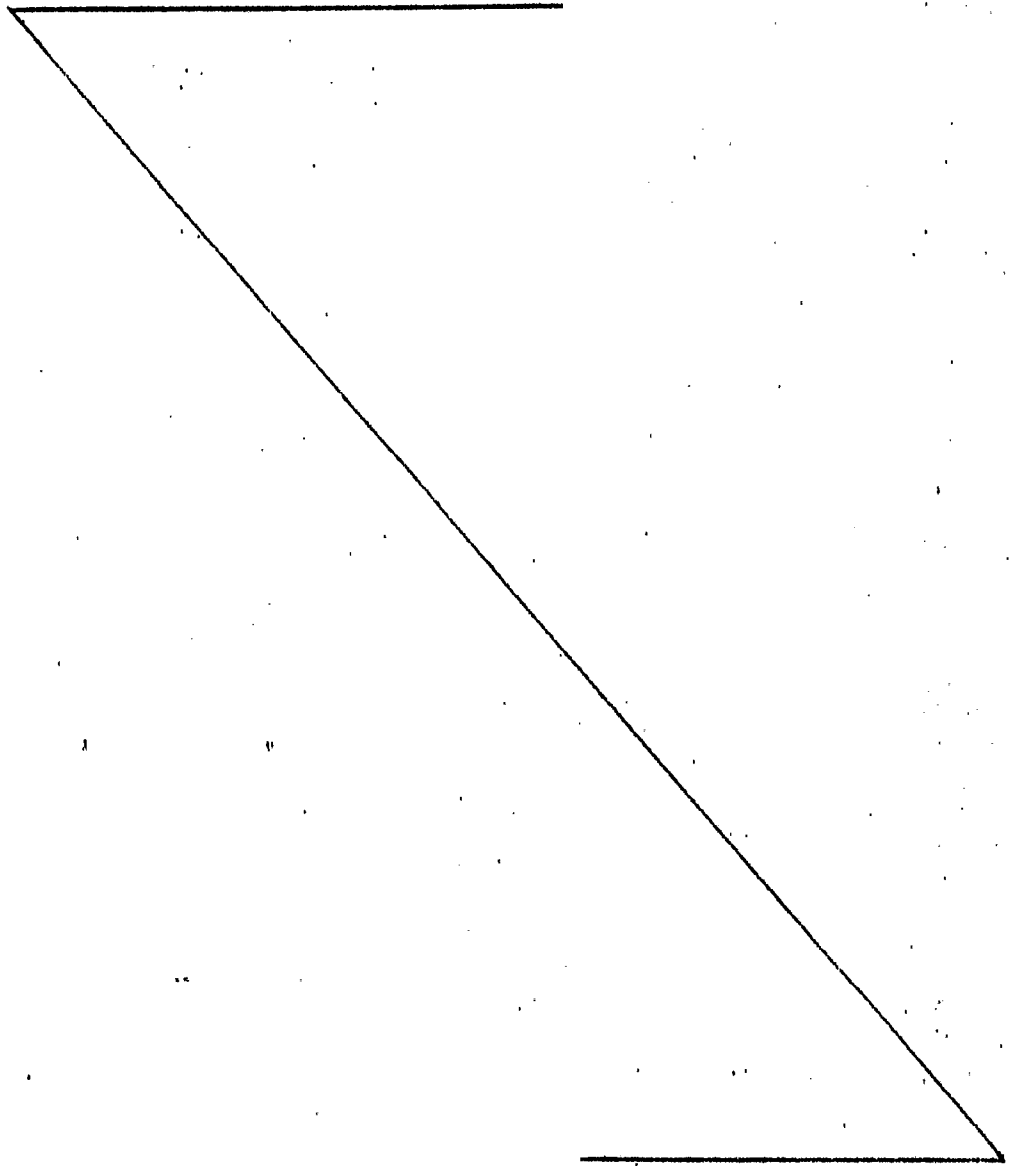


TABLA 17

Ejemplo	Composición de producto ¹				% de separación de ²				H-C ³	Gravedad API ⁴	Balance en peso ⁵
	Gas	residuos ligeros	residuos sólidos pesados	residuos pesados	Azufre	Níquel	Vanadio				
88	8,6	77,7	5,2	7,8	48	-	-	-	-	-	100,7
89	3,3	70,2	6,0	13,8	48	-	-	-	-	-	101,2
90	2,3	76,7	12,7	8,5	48	-	-	-	-	-	99,6
91	3,7	84,2	5,7	6,4	56	-	-	-	-	-	97,2
92	11,2	75,2	8,6	5,0	63	95	74	74	1,451	20,5	100,2
93	1,3	70,6	27,1	1,0	36	69	77	77	1,362	20,5	99,4
94	12,1	72,0	8,3	7,7	35	97	84	84	1,441	22,7	100,8
95	0,3	75,2	16,8	5,4	52	-	86	86	1,513	-	99,7
96	2,7	71,6	21,1	5,3	33	28	64	64	1,408	20,8	99,7
97	4,1	68,3	23,9	5,1	25	94	86	86	-	14,0	99,1
98	1,7	66,4	28,9	3,3	-	-	-	-	-	-	99,8
99	4,3	60,5	32,3	3,0	71	78	74	74	-	20,7	101,2
100	5,0	66,0	27,8	1,0	33	19	70	70	-	-	100,4
101	2,7	72,1	23,0	2,2	74	85	82	82	-	-	99,7
102	8,0	68,9	14,7	8,5	77	89	84	84	-	-	100,6
103	7,7	68,6	22,4	1,3	80	80	96	96	-	-	99,8
104	1,0	62,9	39,4	0,1	39	42	75	75	-	-	99,9
105	5,9	67,2	20,0	6,9	49	77	96	96	1,41	12,59	99,7
106	16,0	63,0	12,0	9,0	42	88	83	83	1,442	18,9	100,9
107	3,6	54,9	31,79	3,2	37	82	88	88	1,481	12,5	100,2
108	1,0	67,8	25,0	7,4	59	79	92	92	1,435	12,1	99,6
109	3,1	62,0	26,8	7,4	81	8	88	88	-	12,2	99,3
110	8,1	61,7	30,0	5,9	28	98	76	76	-	10,0	100,3
111	5,0	48,5	43,1	3,4	-	-	-	-	-	-	100,0
112	4,7	55,0	35,2	5,1	33	77	77	77	-	14,4	100,1
113	5,5	52,0	41,8	0,7	81	17	91	91	-	-	100,2
114	6,7	56,4	31,5	5,4	82	94	95	95	-	-	100,0
115	5,7	59,2	32,4	2,7	82	93	91	91	-	-	99,9
116	5,0	59,9	32,2	2,9	37	91	92	92	-	-	100,0
117	5,7	59,8	33,2	1,3	80	86	93	93	-	-	100,3

TABLA 17

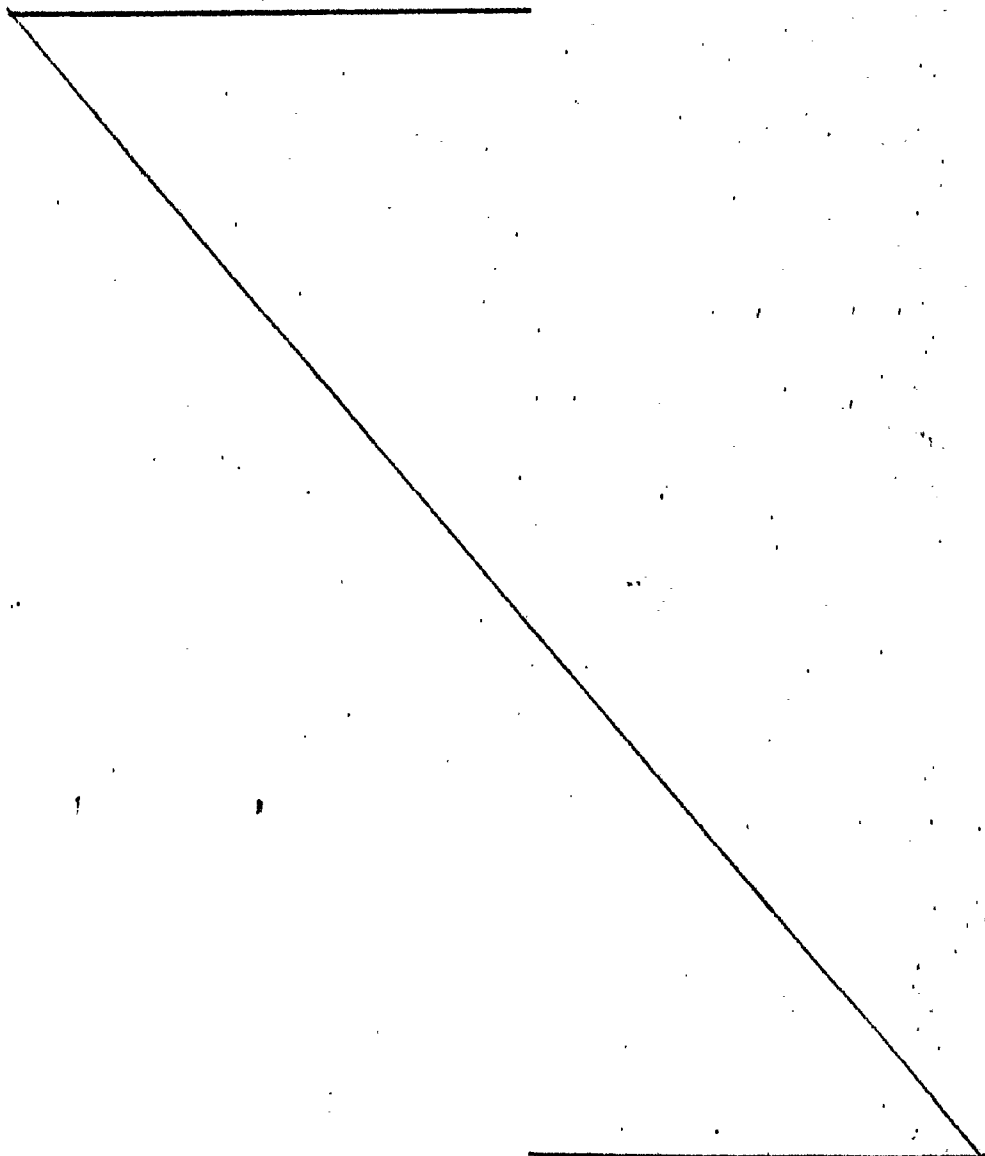
Ejemplo	Composición de producto ¹				% de separación de ²			H-C ³
	Gas	residuos ligeros	residuos pesados	Sólidos	Azufre	Niquel	Vanadio	
88	8,6	77,7	5,2	7,8	48	-	-	-
89	3,3	70,2	6,0	13,8	48	-	-	-
90	2,3	76,7	12,7	8,5	48	-	-	-
91	3,7	84,2	5,7	6,4	56	-	-	-
92	11,2	75,2	8,6	5,0	63	95	74	1,45
93	1,3	70,6	27,1	1,0	36	69	77	1,36
94	12,1	72,0	8,3	7,7	35	97	84	1,44
95	0,3	75,2	16,8	5,4	52	-	86	1,51
96	2,7	71,6	21,1	5,3	33	28	64	1,40
97	4,1	68,3	23,9	5,1	25	94	86	-
98	1,7	66,4	28,9	3,3	-	-	-	-
99	4,3	60,5	32,3	3,0	71	78	74	-
100	5,0	66,0	27,8	1,0	33	19	70	-
101	2,7	72,1	23,0	2,2	74	85	82	-
102	8,0	68,9	14,7	8,5	77	89	84	-
103	7,7	68,6	22,4	1,3	80	80	96	-
104	1,0	62,9	39,4	0,1	39	42	75	-
105	5,9	67,2	20,0	6,9	49	77	96	1,41
106	16,0	63,0	12,0	9,0	42	88	83	1,44
107	3,6	54,9	31,79	3,2	37	82	88	1,48
108	1,0	67,8	25,0	7,4	59	79	92	1,43
109	3,1	62,0	26,8	7,4	81	8	88	-
110	8,1	61,7	30,0	5,9	28	98	76	-
111	5,0	48,5	43,1	3,4	-	-	-	-
112	4,7	55,0	35,2	5,1	33	77	77	-
113	5,5	52,0	41,8	0,7	81	17	91	-
114	6,7	56,4	31,5	5,4	82	94	95	-
115	5,7	59,2	32,4	2,7	82	93	91	-
116	5,0	59,9	32,2	2,9	37	91	92	-
117	5,7	59,8	33,2	1,3	80	86	93	-

% de separación de ²			H-C ³	Gravedad API ⁴	Balance en peso ⁵
Azufre	Niquel	Vanadio			
48	-	-	-	-	100,7
48	-	-	-	-	101,2
48	-	-	-	-	99,6
56	-	-	-	-	97,2
63	95	74	1,451	20,5	100,2
36	69	77	1,362	20,5	99,4
35	97	84	1,441	22,7	100,8
52	-	86	1,513	-	99,7
33	28	64	1,408	20,8	99,7
25	94	86	-	14,0	99,1
-	-	-	-	-	99,8
71	78	74	-	20,7	101,2
33	19	70	-	-	100,4
74	85	82	-	-	99,7
77	89	84	-	-	100,6
80	80	96	-	-	99,8
39	42	75	-	-	99,9
49	77	96	1,41	12,59	99,7
42	88	83	1,442	18,9	100,9
37	82	88	1,481	12,5	100,2
59	79	92	1,435	12,1	99,6
81	8	88	-	12,2	99,3
28	98	76	-	10,0	100,3
-	-	-	-	-	100,0
33	77	77	-	14,4	100,1
81	17	91	-	-	100,2
82	94	95	-	-	100,0
82	93	91	-	-	99,9
37	91	92	-	-	100,0
80	86	93	-	-	100,3

Observaciones Tabla 17

1. % en peso de alimentación hidrocarbonada.
2. Estos valores se obtuvieron a partir del análisis de residuos ligeros y pesados combinados.
3. Relación atómica hidrógeno/carbono.
4. °API.
5. % en peso total de alimentaciones de hidrocarburo y agua, recuperado como producto y agua.

5



La comparación de los resultados indicados en la tabla 17, demuestra que la producción de gas y residuo sólido y el grado de separación de azufre y metales, incrementa cuando el tiempo de reacción se aumenta de 1 a 3 horas, en ausencia de catalizador procedente de una fuente exterior. La adición de un catalizador desde una fuente exterior, produjo pequeños incrementos en el rendimiento de residuos sólidos y en las gravedades API del producto líquido, pero, al contrario que con las alimentaciones distintas a los aceites de arena impregnada de brea, tenía poco efecto sobre los rendimientos del hidrocracking y sobre las relaciones atómicas C/H. En adición, la alteración de la relación en peso aceite/agua de 1:3 a 1:2, se tradujo generalmente en una disminución del grado de separación de azufre y metales y en un cambio adverso en la distribución de productos. Con alimentaciones distintas a las de aceite de arena impregnada de brea, los cambios fueron menos adversos al incrementar la relación en peso hidrocarburo/agua hasta alcanzar un valor de 1:1.

Los resultados para el aceite de arena impregnada de brea, más pesado, superior, son similares a los obtenidos para el aceite de arena impregnada de brea directo. Una diferencia consiste en que la conversión de los residuos pesados a residuos ligeros para el aceite de arena impregnada de brea, de cabeza, continúa incrementando a medida que el tiempo de reacción aumenta de 1 a 3 horas, mientras que dicha conversión se completa prácticamente en 1 hora aproximadamente para el aceite de arena impregnada de brea, de obtención directa.

Los rendimientos totales y composiciones de los

5 productos gaseosos, obtenidos en diversos ejemplos, cuyos resultados se muestran en la tabla 17, se indican en la tabla 18. En todos los casos, el componente principal de los productos gaseosos fue argon que se utilizó en la presurización del reactor y el cual no se indica en la tabla 18. El cambio de la relación en peso aceite/agua desde 1:3 a 1:2 y/o el incremento del tiempo de reacción, se tradujo en rendimientos incrementados de gas. La adición de un catalizador causó también un incremento en el rendimiento de productos gaseosos.

10

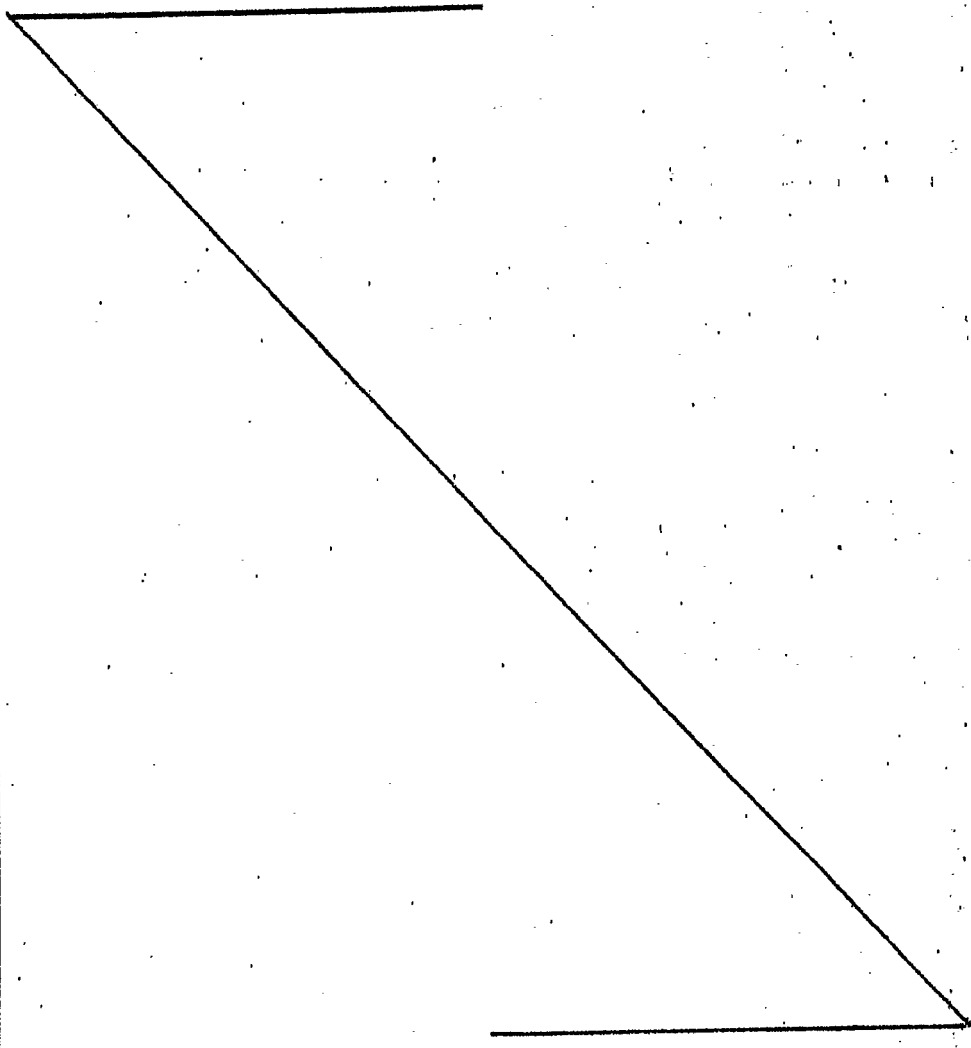


TABLA 18

Ejemplo	Presencia de catalizador añadido de el exterior	Tiempo de reacción	Relación en peso aceite/agua	Composición ² de los productos gaseosos			% en peso de productos gaseosos
				H ₂	CO ₂	CH ₄	
93	No	1	1:3	2,8	3,1	3,4	1,3
92	No	3	1:3	3,3	5,2	6,9	11,2
94	Si	3	1:3	-	5,2	8,1	12,1
99	Si	1	1:2	5,1	4,5	5,8	4,3
104	No	1	1:3	1,0	3,8	8,4	1,0
105	No	3	1:3	3,0	5,6	7,5	5,9
107	Si	1	1:3	3,7	3,0	4,2	3,6
106	Si	3	1:3	4,5	7,1	8,4	16,0

Observaciones

1. Horas
2. Moles % de productos gaseosos.

TABLA 18

Ejemplo	Presencia de catalizador añadido desde el exterior	Tiempo de reacción ¹	Relación en peso aceite/agua	Compo
				gaseo
				H ₂
93	No	1	1:3	2,8
92	No	3	1:3	3,3
94	Si	3	1:3	-
99	Si	1	1:2	5,1
104	No	1	1:3	1,0
105	No	3	1:3	3,0
107	Si	1	1:3	3,7
106	Si	3	1:3	4,5

Observaciones

1. Horas
2. Moles % de productos gaseosos.

Relación en peso aceite/agua	Composición ² de los productos gaseosos			% en peso de productos gaseo- sos
	H ₂	CO ₂	CH ₄	
1:3	2,8	3,1	3,4	1,3
1:3	3,3	5,2	6,9	11,2
1:3	-	5,2	8,1	12,1
1:2	5,1	4,5	5,8	4,3
1:3	1,0	3,8	8,4	1,0
1:3	3,0	5,6	7,5	5,9
1:3	3,7	3,0	4,2	3,6
1:3	4,5	7,1	8,4	16,0

5 La presencia de dióxido de carbono e hidrógeno entre los productos gaseosos obtenidos en los ejemplos 92-93, 104 y 105, sugiere que el hidrógeno y el monóxido de carbono fueron generados incluso sin la adición de catalizadores desde una fuente exterior, probablemente con metales presentes inherentemente en los aceites de arena impregnados de brea que sirven como catalizadores.

10 La comparación de los resultados mostrados en la tabla 17, indica que la adición de catalizadores se traduce generalmente en un mayor grado de desulfuración que el causado cuando no se añade catalizador desde una fuente exterior. Además, la adición de un óxido de metal de transición o de un hidróxido o carbonato básico de metal, o bien solos o bien como un promotor en presencia de un catalizador de reformado con agua, mejora notablemente el grado de desulfuración. Sin embargo, al igual que con otras alimentaciones hidrocarbonadas distintas a los aceites de arena impregnada de brea, el grado de desulfuración disminuye a medida que incrementa el tiempo de reacción. En todos los casos, el azufre, que fue separado del aceite, apareció como azufre elemental y no como dióxido de azufre o sulfuro de hidrógeno.

15 La comparación de los resultados mostrados en la tabla 17 indica que se produjo una separación sustancial de metales, incluso después de un tiempo de reacción inferior a 1 hora e incluso en ausencia de un catalizador añadido desde una fuente exterior. Sin embargo, la adición de un catalizador y/o un óxido de metal de transición o un hidróxido o carbonato de metal, básico, como promotor, incrementó adicionalmente el grado de desmetalización.

20 Los ejemplos 118-171 implican experimentos dis-

continuos en un reactor Magne-Drive, de 300 ml, de aleación Hastelloy C, utilizando aceites residuales atmosféricos Khafji y C. Las propiedades de estos aceites residuales se indican en la Tabla 10 y se designan por la letra "B". Los ejemplos 118-135 implican aceite residual atmosférico Khafji, mientras que los ejemplos 136-171 implican aceite residual atmosférico C. Las condiciones de reacción empleadas en estos ejemplos, se indican en la tabla 19. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 400°C, excepto en aquellos casos en donde se indica lo contrario en la tabla 19. Los resultados experimentales se resumen en la tabla 20.

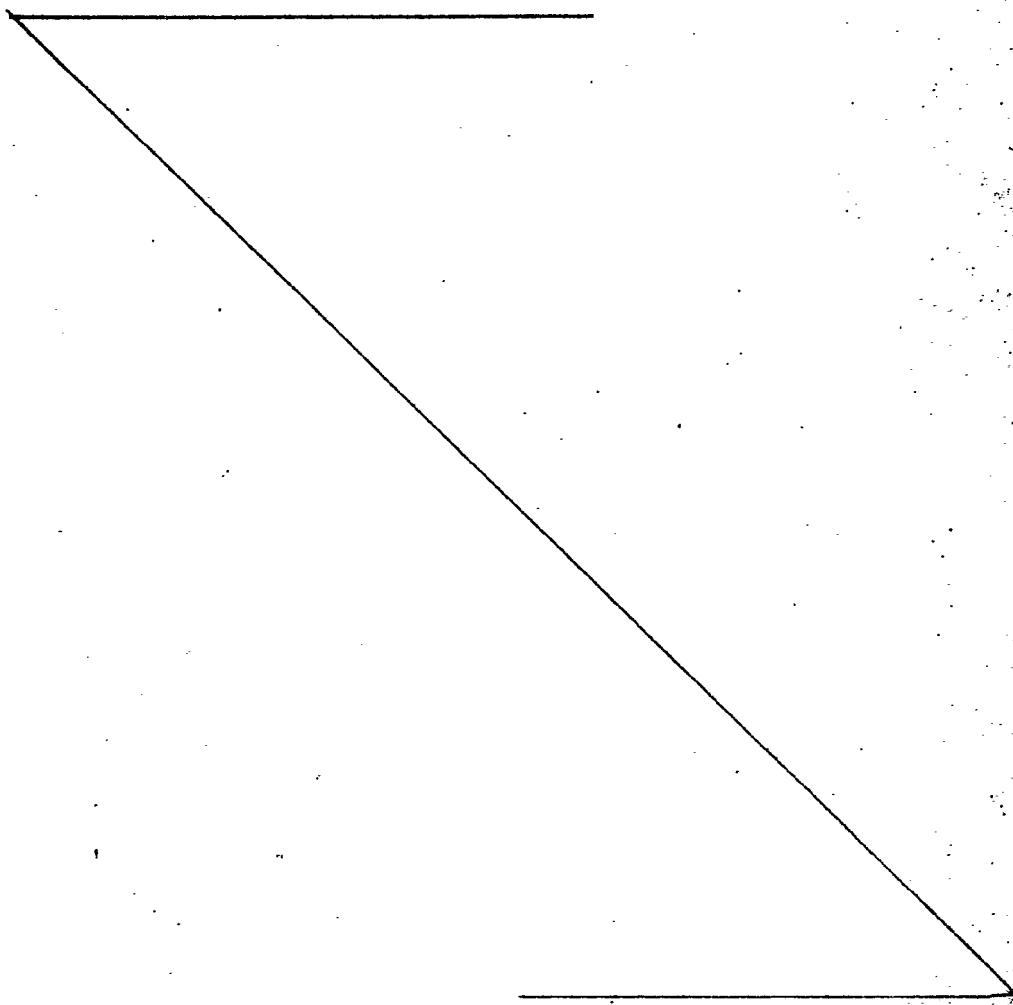


TABLA 19

Ejemplo	Tiempo de reacción	Presión de reacción ¹	Presión de argon ²	Relación de peso aceite-a-agua	Cantidad de agua añadida ³	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido ⁸
118	13 ⁹	252	28	1:3,2	96	Os ⁴	0,2
119	8 ⁹	255,5	28	1:3,2	96	Ru ⁵	0,12
120	2 ⁹	318,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,12, 0,17
121	6 ⁹	252	31,5	1:3	90	-	-
122	6 ⁹	252	31,5	1:3	90	-	-
123	6 ⁹	175	31,5	4:1	30	-	-
124	6	311,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
125	4	315	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
126	1	308	28	1:3	90	Ru, Os	0,15, 0,14
127	1	301	28	1:3	90	Ru, Os	0,3, 0,4
128	1	290,5	28	1:3	90	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
129	1	290,5	28	1:2	80	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
130	1	290,5	28	1:3	90	Ru, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,09
131	1	301	28	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
132	1	287	28	1:2	80	Ru, Os	0,15, 0,2
133	1	280	28	1:1	60	Ru, Os	0,15, 0,2
134	1	297,5	28	1:2	80	Ru, Os	0,15, 0,2
135	1	290,5	28	1:2	60	Ru, Os	0,15, 0,2
136	1	301	28	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,6
137	2	301	28	1:3,75	80	Ru, NaOH	0,15, 10
138	1	297,5	28	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
139	1	295,75	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
140	1	294	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
141	1	297,5	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
142	1	287	28	1:1	60	Ru, Os	0,15, 0,2
143	1	322	28	1:2	80	Ru, Os, H ₂ WO ₄	0,15, 0,2, 0,3

TABLA 19

Ejemplo	Tiempo de reacción ¹	Presión de reacción ²	Presión de argón ²	Relación en peso aceite-a-agua	Cantid agua a
118	13 ⁹	252	28	1:3,2	96
119	8 ⁹	255,5	28	1:3,2	96
120	2 ⁹	318,5	31,5	1:3	90
121	6 ⁹	252	31,5	1:3	90
122	6 ⁹	252	31,5	1:3	90
123	6 ⁹	175	31,5	4:1	30
124	6	311,5	31,5	1:3	90
125	4	315	31,5	1:3	90
126	1	308	28	1:3	90
127	1	301	28	1:3	90
128	1	290,5	28	1:3	90
129	1	290,5	28	1:2	80
130	1	290,5	28	1:3	90
131	1	301	28	1:3	90
132	1	287	28	1:2	80
133	1	280	28	1:1	60
134	1	297,5	28	1:2	80
135	1	290,5	28	1:2	60
136	1	301	28	1:3	90
137	2	301	28	1:3,75	80
138	1	297,5	28	1:3	90
139	1	295,75	28	1:3	90
140	1	294	28	1:3	90
141	1	297,5	28	1:3	90
142	1	287	28	1:1	60
143	1	322	28	1:2	80

le	Relación en peso aceite-a-agua	Cantidad de agua añadida ³	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido ⁸
	1:3,2	96	Os ⁴	0,2
	1:3,2	96	Ru ⁵	0,12
	1:3	90	Rh ⁶ , Os	0,12, 0,17
	1:3	90	-	-
	1:3	90	-	-
	4:1	30	-	-
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:3	90	Ru, Os	0,15, 0,14
	1:3	90	Ru, Os	0,3, 0,4
	1:3	90	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
	1:2	80	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
	1:3	90	Ru, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,09
	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
	1:2	80	Ru, Os	0,15, 0,2
	1:1	60	Ru, Os	0,15, 0,2
	1:2	80	Ru, Os	0,15, 0,2
	1:2	60	Ru, Os	0,15, 0,2
	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,6
	1:3,75	80	Ru, NaOH	0,15, 10
	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
	1:1	60	Ru, Os	0,15, 0,2
	1:2	80	Ru, Os, H ₂ WO ₄	0,15, 0,2, 0,3

TABLA 12 (Continuación)

Ejemplo	Tiempo de reacción ¹	Presión de reacción ²	Presión de argón ²	Relación de peso aceite-a-agua	Cantidad de agua añadida ³	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido ⁸
144	1	308	28	1:2	80	Ru, Os, TiO ₂	0,15, 0,2, 0,3
145	1	311,5	28	1:3	90	KOH	0,5
146	1	318,5	28	1:3	90	KOH	1
147	2	294	28	1:3	90	Ru, Na ₂ CO ₃	0,15, 0,3
148	2	308	28	1:3	90	Ru, TaCl ₅ , Na ₂ CO ₃	0,15, 0,2, 0,3
149	2	308	28	1:3	90	Ru, Na ₂ CO ₃	0,15, 0,3
150	18	273	35	1:3	90	Ru	0,12
151	16	264,25	31,5	1:3,2	96	Os	0,2
152	16	255,5	35	1:3,2	96	Ru	0,2
153	6	259	31,5	1:3,2	96	Rh, Os	0,12, 0,22
154	2	318,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,12, 0,17
155	6	182	31,5	4:1	30	-	-
156	6	252	31,5	1:3	90	-	-
157	6	318,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
158	4	311,5	31,5	1:3	91	Rh, Os	0,15, 0,14
159	2	301	28	1:2	80	Rh, Os	0,15, 0,14
160	1	299,25	28	1:2	80	Rh, Os	0,15, 0,14
161	0,5	311,5	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
162	0,5	306,25	28	1:3	90	Ru, Os	0,15, 0,14
163	1	308	28	1:3	-	Ru, Os	0,3, 0,4
164	2	308	28	1:3	-	Ru, Os	0,3, 0,4
165	1	308	28	1:3	-	Ru, Os	0,3, 0,4
166	1	294	28	1:3	-	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
167	1	294	28	1:2	80	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
168	1	301	28	1:3	90	Ru, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,09
169	1	290,5	28	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,05
170	1	294	28	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,3
171	2	297,5	21	1:3	90	Ru, Ir ⁷	0,10, 0,10

TABLA 19 (Continuación)

Ejemplo	Tiempo de reacción ¹	Presión de reacción ²	Presión de argon ²	Relación en peso aceite-a-agua	Canti agua
144	1	308	28	1:2	80
145	1	311,5	28	1:3	90
146	1	318,5	28	1:3	90
147	2	294	28	1:3	90
148	2	308	28	1:3	90
149	2	308	28	1:3	90
150	18 ¹¹	273	35	1:3	90
151	16 ¹²	264,25	31,5	1:3,2	96
152	16 ¹²	255,5	35	1:3,2	96
153	6 ¹²	259		1:3,2	96
154	2	318,5	31,5	1:3	90
155	6 ¹²	182	31,5	4:1	30
156	6 ¹²	252	31,5	1:3	90
157	6	318,5	31,5	1:3	90
158	4	311,5	31,5	1:3	90
159	2	301	28	1:2	80
160	1	299,25	28	1:2	80
161	0,5	311,5	28	1:3	90
162	0,5	306,25	28	1:3	90
163	1	308	28	1:3	-
164	2	308	28	1:3	-
165	1	308	28	1:3	-
166	1	294	28	1:3	-
167	1	294	28	1:2	80
168	1	301	28	1:3	90
169	1	290,5	28	1:3	90
170	1	294	28	1:3	90
171	2	297,5	21	1:3	90

uación)

e	Relación en peso aceite-a-agua	Cantidad de agua añadida ³	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido ⁸
	1:2	80	Ru, Os, TiO ₂	0,15, 0,2, 0,3
	1:3	90	KOH	0,5
	1:3	90	KOH	1
	1:3	90	Ru, Na ₂ CO ₃	0,15, 0,3
	1:3	90	Ru, TaCl ₅ , Na ₂ CO ₃	0,15, 0,2, 0,3
	1:3	90 ¹⁰	Ru, Na ₂ CO ₃	0,15, 0,3
	1:3	90	Ru	0,12
	1:3,2	96	Os	0,2
	1:3,2	96	Ru	0,2
	1:3,2	96	Rh, Os	0,12, 0,22
	1:3	90	Rh, Os	0,12, 0,17
	4:1	30	-	-
	1:3	90	-	-
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:3	91	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:2	80	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:2	80	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
	1:3	90	Ru, Os	0,15, 0,14
	1:3	-	Ru, Os	0,3, 0,4
	1:3	-	Ru, Os	0,3, 0,4
	1:3	-	Ru, Os	0,3, 0,4
	1:3	-	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
	1:2	80	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
	1:3	90	Ru, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,09
	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,05
	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,3
	1:3	90	Ru, Ir ⁷	0,10, 0,10

Observaciones Tabla 19

1. horas.
2. kg/cm^2 relativos.
3. gramos
- 5 4. añadido como $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
5. añadido como $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$.
6. añadido como $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
7. añadido como $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
8. Las cantidades de catalizadores añadidas se presentan en
10 gramos y en el mismo orden en el cual se indican los catalizadores correspondientes.
9. La temperatura de reacción es de 380°C .
10. El agua contiene también 5 gramos de 1-hexeno como fuente adicional de hidrógeno.
- 15 11. La temperatura de reacción es de 370°C .
12. La temperatura de reacción es de 377°C .

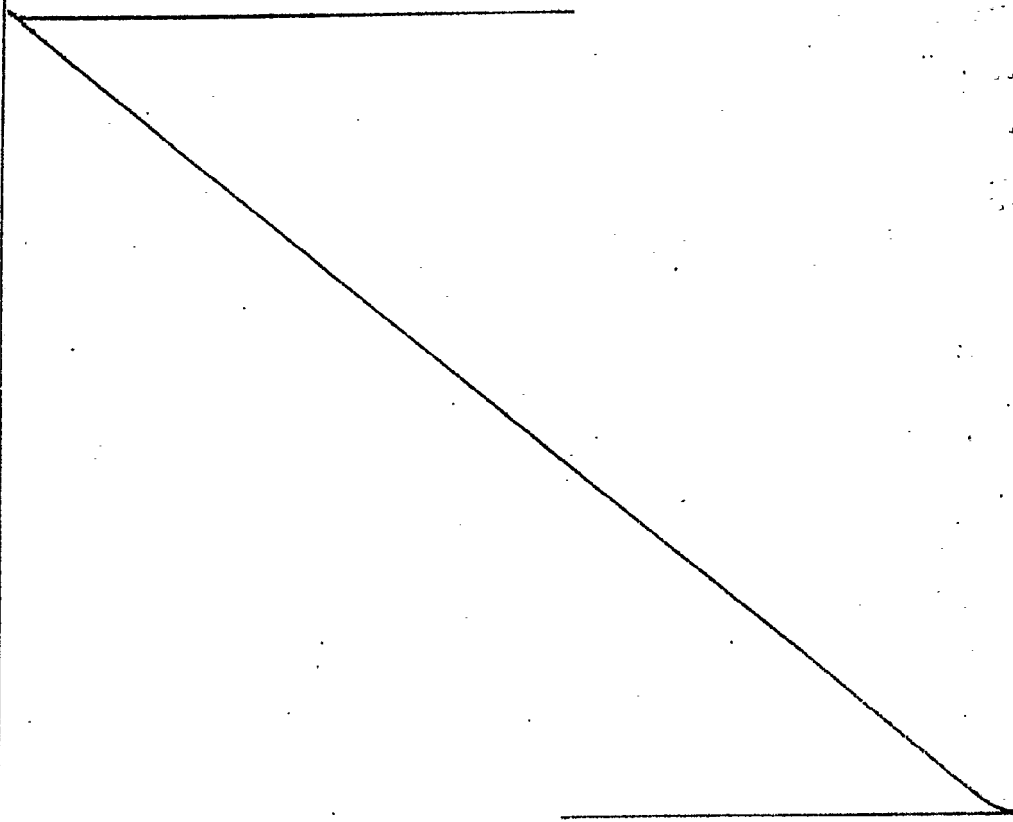


TABLA 20

Ejemplo	Composición del producto ¹				% de separación de ²				Balance de masa ³
	Gas	Resíduos ligeros	Resíduos pesados	Sólidos	Azufre	Vanadio	Niquel		
118	9,9	1,7	82,2	6,2	37	-	-	99,3	
119	9,6	0	83,2	9,3	38	-	-	99,6	
120	5,0	57,3	37,0	0,7	14	-	-	98,4	
121	3,9	88,8 ²		0	-	-	-	92,7	
122	4,0	49,2	45,0	1,8	35	-	-	102,3	
123	2,5	37,4	60,8	0,3	22	-	-	97,1	
124	7,1	69,9	13,2	9,8	22	-	-	103,6	
125	6,8	66,2	15,3	11,7	-	-	-	98,3	
126 ⁴	2,0	60,7	38,3	4,8	50	84	-	101,2	
127 ⁵	0	58,2	32,0	10,8	69	98	-	101,9	
128	0	56,6	43,5	2,0	82	98	-	100,4	
129	0	57,2	43,4	1,3	72	98	-	100,5	
130	7,3	42,7	47,1	2,7	78	98	-	100,0	
131	6,7	51,6	37,5	4,2	61	80	26	100,1	
132	2,4	47,0	48,0	2,6	72	98	52	99,2	
133	1,5	52,6	44,0	2,6	-	-	-	98,9	
134	4,5	52,2	41,1	2,3	26	98	81	99,7	
135	2,2	45,5	50,0	2,5	13	84	74	99,3	
136	4,0	54,9	37,6	3,5	72	72	75	99,5	
137	3,3	66,8	29,8	6,1	27	92	88	100,4	
138	6,7	57,3	35,3	4,3	24	76	81	100,5	
139	7,0	58,9	39,1	2,2	-	-	-	101,1	
140	2,9	50,5	43,2	3,4	77	76	-	99,3	
141	3,3	56,9	38,1	1,7	23	76	62	100,2	
142	2,8	53,1	42,3	1,8	23	92	38	99,8	
143	2,0	68,3	26,4	3,4	-	92	56	99,6	
144	3,3	61,3	31,8	3,9	-	92	88	100,4	

TABLA 20

Ejemplo	Composición del producto ¹				% de Azufre
	Gas	Resíduos ligeros	Resíduos pesados	Sólidos	
118	9,9	1,7	82,2	6,2	37
119	9,6	0	83,2	9,3	38
120	5,0	57,3	37,0	0,7	14
121	3,9		88,8 ²	0	-
122	4,0	49,2	45,0	1,8	35
123	2,5	37,4	60,8	0,3	22
124	7,1	69,9	13,2	9,8	22
125	6,8	66,2	15,3	11,7	-
126 ⁴	2,0	60,7	38,3	4,8	50
127 ⁵	0	58,2	32,0	10,8	69
128	0	56,6	43,5	2,0	82
129	0	57,2	43,4	1,3	72
130	7,3	42,7	47,1	2,7	78
131	6,7	51,6	37,5	4,2	61
132	2,4	47,0	48,0	2,6	72
133	1,5	52,6	44,0	2,6	-
134	4,5	52,2	41,1	2,3	26
135	2,2	45,5	50,0	2,5	13
136	4,0	54,9	37,6	3,5	72
137	3,3	66,8	29,8	6,1	27
138	6,7	57,3	35,3	4,3	24
139	7,0	58,9	39,1	2,2	-
140	2,9	50,5	43,2	3,4	77
141	3,3	56,9	38,1	1,7	23
142	2,8	53,1	42,3	1,8	23
143	2,0	68,3	26,4	3,4	-
144	3,3	61,3	31,8	3,9	-

Sólidos	% de separación de ²			Balance de masa ³
	Azufre	Vanadio	Niquel	
6,2	37	-	-	99,3
9,3	38	-	-	99,6
0,7	14	-	-	98,4
0	-	-	-	92,7
1,8	35	-	-	102,3
0,3	22	-	-	97,1
9,8	22	-	-	103,6
11,7	-	-	-	98,3
4,8	50	84	-	101,2
10,8	69	98	-	101,9
2,0	82	98	-	100,4
1,3	72	98	-	100,5
2,7	78	98	-	100,0
4,2	61	80	26	100,1
2,6	72	98	52	99,2
2,6	-	-	-	98,9
2,3	26	98	81	99,7
2,5	13	84	74	99,3
3,5	72	72	75	99,5
6,1	27	92	88	100,4
4,3	24	76	81	100,5
2,2	-	-	-	101,1
3,4	77	76	-	99,3
1,7	23	76	62	100,2
1,8	23	92	38	99,8
3,4	-	92	56	99,6
3,9	-	92	88	100,4

TABLA 20 (Continuación)

Ejemplo	Composición del producto ¹				% de separación de ²				Balance de masa ³
	Gas	Residuos ligeros	Residuos pesados	Sólidos	Azúfre	Vanadio	Niquel		
145	1,3	54,3	36,9	7,5	79	92	-	100,6	
146	2,0	51,7	39,7	6,7	82	90	-	101,1	
147	2,7	48,0	43,3	9,5	-	-	-	102,7	
148	3,6	62,0	31,2	5,2	-	-	-	100,4	
149	4,3	60,6	30,2	4,9	-	-	-	98,0	
150	6,3	36,6	48,0	6,1	47	-	-	96,6	
151	22,0	17,0	60,0	10,2	42	-	-	91,5	
152	12,0	8,0	71,1	10,0	30	-	-	91,8	
153	4,5	56,8	38,6	5,3	30	-	-	101,3	
154	6,3	66,8	26,7	4	23	-	-	103,8	
155	2,5	35,3	62,1	0,7	30	-	-	98,4	
156	4,7	53,0	38,0	1,3	32	-	-	100,7	
157	4,3	70,5	14,6	10	92	-	-	99,7	
158	6,3	58,5	21,0	7,2	51	-	-	100,0	
159	4,4	67,8	25,0	7,4	22	92	-	100,2	
160	2,0	55,0	43,3	1,9	26	84	-	100,2	
161	2,0	54,7	40,8	2,3	67	92	-	102,5	
162	0,7	61,7	41,3	1,2	80	56	-	101,3	
163	1,7	61,8	33,5	2,4	66	92	-	99,9	
164	2,2	70,5	25,7	3,9	24	80	-	100,0	
165 ⁶	0,3	64,0	33,3	5,7	68	98	-	100,3	
166	0	53,4	49,5	0,6	77	98	-	99,9	
167	0,7	54,9	42,8	1,5	65	98	-	99,9	
168	9,1	45,3	44,6	2,5	79	98	-	101,1	
169	6,0	47,5	44,6	1,9	80	98	-	101,1	
170	0,3	56,0	41,0	2,7	79	98	-	99,9	
171	7,0	56,0	31,0	6,0	-	-	-	100,2	

TABLA 20 (Continuación)

Ejemplo	Composición del producto ¹				%
	Gas	Resíduos ligeros	Resíduos pesados	Sólidos	
145	1,3	54,3	36,9	7,5	
146	2,0	51,7	39,7	6,7	
147	2,7	48,0	43,3	9,5	
148	3,6	62,0	31,2	5,2	
149	4,3	60,6	30,2	4,9	
150	6,3	36,6	48,0	6,1	
151	22,0	17,0	60,0	10,2	
152	12,0	8,0	71,1	10,0	
153	4,5	56,8	38,6	5,3	
154	6,3	66,8	26,7	4	
155	2,5	35,3	62,1	0,7	
156	4,7	53,0	38,0	1,3	
157	4,3	70,5	14,6	10	
158	6,3	58,5	21,0	7,2	
159	4,4	67,8	25,0	7,4	
160	2,0	55,0	43,3	1,9	
161	2,0	54,7	40,8	2,3	
162	0,7	61,7	41,3	1,2	
163	1,7	61,8	33,5	2,4	
164	2,2	70,5	25,7	3,9	
165 ⁶	0,3	64,0	33,3	5,7	
166	0	53,4	49,5	0,6	
167	0,7	54,9	42,8	1,5	
168	9,1	45,3	44,6	2,5	
169	6,0	47,5	44,6	1,9	
170	0,3	56,0	41,0	2,7	
171	7,0	56,0	31,0	6,0	

ón)

Sólidos	% de separación de ²			Balance de masa ³
	Azufre	Vanadio	Niquel	
7,5	79	92	-	100,6
6,7	82	90	-	101,1
9,5	-	-	-	102,7
5,2	-	-	-	100,4
4,9	-	-	-	98,0
6,1	47	-	-	96,6
10,2	42	-	-	91,5
10,0	30	-	-	91,8
5,3	30	-	-	101,3
4	23	-	-	103,8
0,7	30	-	-	98,4
1,3	32	-	-	100,7
10	92	-	-	99,7
7,2	51	-	-	100,0
7,4	22	92	-	100,2
1,9	26	84	-	100,2
2,3	67	92	-	102,5
1,2	80	56	-	101,3
2,4	66	92	-	99,9
3,9	24	80	-	100,0
5,7	68	98	-	100,3
0,6	77	98	-	99,9
1,5	65	98	-	99,9
2,5	79	98	-	101,1
1,9	80	98	-	101,1
2,7	79	98	-	99,9
6,0	-	-	-	100,2

Observaciones Tabla 20

1. % en peso de la alimentación de hidrocarburo.
2. Estos valores se obtienen de los análisis de los residuos ligeros y pesados combinados.
- 5 3. % en peso total de alimentación de hidrocarburo y agua y catalizador recuperado como producto y agua.
4. Las fracciones combinadas de residuos ligeros y pesados tienen una relación atómica H/C de 1,524.
- 10 5. Las fracciones combinadas de residuos ligeros y pesados tienen una relación atómica H/C de 1,644.
6. Las fracciones combinadas de residuos ligeros y pesados tienen una relación atómica H/C de 1,7.

Los resultados de la tabla 20 indican que el cracking y la desulfuración ocurren en los experimentos efectuados en ausencia de un catalizador añadido desde una fuente exterior, así como en los experimentos realizados con un catalizador añadido. Sin embargo, la adición de un catalizador desde una fuente exterior realiza significativamente los rendimientos de gases y de residuos ligeros, incluso después de un tiempo de reacción grandemente reducido. Por otra parte, la adición de un promotor al sistema catalítico causa un incremento tanto en el rendimiento absoluto de gases como en la relación de rendimientos de gas-a-sólido. El empleo de agua suficiente para mantener una densidad de agua de al menos 0,1 g/ml, es decir, el empleo de alimentación de hidrocarburo y agua en proporciones tales que la relación en peso de agua-a-alimentación de hidrocarburo sea relativamente alta, causa también un rendimiento mayor de gases y residuos ligeros y un mayor grado de desulfuración que cuando la relación en peso de agua-a-hidrocarburo es relativamente baja. La adición de

1-hexano, un donador de hidrógeno, a la mezcla de reacción, se traduce en un rendimiento inferior de producto sólido y en un rendimiento incrementado de residuos ligeros.

5 En general, el grado de desulfuración aumenta cuando la temperatura de reacción es la más alta, cuando el tiempo de reacción se encuentra en una cierta gama, cuando la relación en peso de agua-a-alimentación de hidrocarburo es más elevada y cuando se añade un promotor al sistema catalítico. En adición, el uso de promotores, incluso en ausencia
10 de un catalizador, provoca una desulfuración satisfactoria.

El azufre que se separa de los aceites residuales aparece en los productos como azufre elemental cuando la densidad es de al menos 0,1 g/ml, es decir cuando se usa una relación en peso de hidrocarburo-a-agua relativamente
15 baja, tal como 1:1, 1:2 y 1:3. Cuando la densidad del agua es inferior a 0,1 g/ml, es decir cuando se usa una relación en peso de hidrocarburo-a-agua relativamente alta, tal como 4:1, parte del azufre separado de la alimentación de hidrocarburo aparece en los productos como sulfuro de hidrógeno.

20 En general, el grado de desmetalación aumenta cuando la relación en peso de agua-a-alimentación de hidrocarburo es la mayor, cuando se añade un promotor al sistema catalítico y cuando el tiempo de reacción se encuentra en una cierta gama. Además, el uso de promotores, incluso en ausencia
25 de un catalizador, causa una desmetalación satisfactoria.

Los ejemplos 172-188 implican experimentos discontinuos en un autoclave Magne-Drive de aleación Hastelloy C, de 300 ml, usando aceite residual de vacío C y aceite residual atmosférico Cyrus. Las propiedades de estos aceites residuales se muestran en la tabla 10 y se designan por la letra
30

5

"B". Los ejemplos 172-174 implican aceite residual de vacío C, mientras que los ejemplos 175-188 implican aceite residual atmosférico Cyrus. Las condiciones de reacción empleadas en estos ejemplos se indican en la tabla 21. Todos los experimentos se efectúan a 400°C. Los resultados experimentales se indican en la tabla 22.

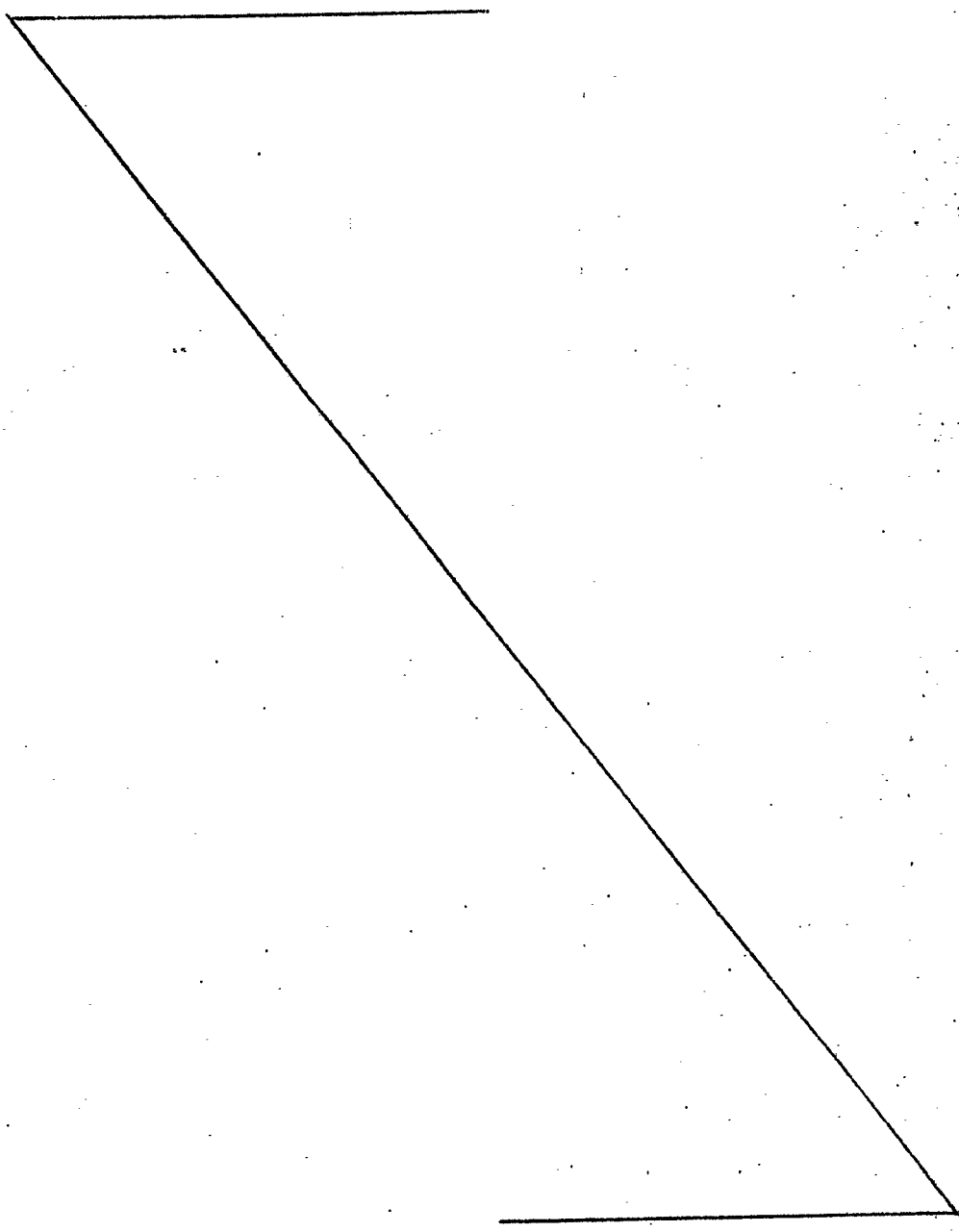


TABLA 21

Ejemplo	Tiempo de reacción 1	Presión de reacción 2	Presión de argon 2	Relación en peso agua-a-aceite	Cantidad de agua añadida 3	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido 7
172	1	297,5	28	1:3	90	Ru ⁴ , Os ⁵ , Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
173	2	297,5	28	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
174	1	290,5	28	1:3	90	KOH	1
175	2	318,5	31,5	1:3	92	Ru	0,12
176	2	308	31,5	1:3	90	-	
177	2	311,5	31,5	1:3	91	Rh + Os ⁶	0,15, 0,14
178	2	301	28	1:2,3	70 ⁸	Rh, Os	0,15, 0,14
179	2	287	28	1:2,3	70 ⁸	Rh, Os	0,15, 0,14
180	2	248,5	28	1:2,3	71 ⁸	Ru	0,12
181	4	308	28	1:2,3	70 ⁹	Ru	0,12
182	2	304,5	28	1:2,3	61 ¹⁰	Ru	0,12
183	2	304,5	24,5	1:2,3	61 ¹¹	Ru	0,12
184	2	297,5	28	1:3	90	Ru + Os	0,12, 0,14
185	1	304,5	28	1:3	90	Ru + Os	0,12, 0,14
186	1	308	28	1:3	90	Ru + Os	0,3, 0,4
187	1	294	28	1:3	90	FeCl ₃ + MnO ₂	0,1, 0,05
188	1	290	28	1:2	80	FeCl ₃ + MnO ₂	0,1, 0,05

Observaciones

1. Horas
2. kg/cm² relativos.
3. gramos.
4. añadido como RuCl₃ · 1-3 H₂O
5. añadido como RhCl₃ · 3 H₂O
6. añadido como RhCl₃ · 3 H₂O
7. Las cantidades de catalizadores añadidas se presentan en gramos y en el mismo orden en el cual se indican los catalizadores correspondientes.
8. El agua contiene también 10 g de etanol.
9. El agua contiene también 10 g de 1-hexeno
10. El agua contiene también 20 g de etanol.
11. El agua contiene también 30 g de etanol.

TABLA 21

Ejemplo	Tiempo de reacción ¹	Presión de reacción ²	Presión de argón ²	Relación en peso agua-a-aceite	Cantidad de agua
172	1	297,5	28	1:3	90
173	2	297,5	28	1:3	90
174	1	290,5	28	1:3	90
175	2	318,5	31,5	1:3	92
176	2	308	31,5	1:3	90
177	2	311,5	31,5	1:3	91
178	2	301	28	1:2,3	70 ⁸
179	2	287	28	1:2,3	70 ⁸
180	2	248,5	28	1:2,3	71 ⁸
181	4	308	28	1:2,3	70 ⁹
182	2	304,5	28	1:2,3	61 ¹¹
183	2	304,5	24,5	1:2,3	61 ¹¹
184	2	297,5	28	1:3	90
185	1	304,5	28	1:3	90
186	1	308	28	1:3	90
187	1	294	28	1:3	90
188	1	290	28	1:2	80

Observaciones

1. Horas
2. kg/cm² relativos.
3. gramos.
4. añadido como RuCl₃·1-3 H₂O
5. añadido como RhCl₃·3 H₂O
6. añadido como RhCl₃·3 H₂O
7. Las cantidades de catalizadores añadidas se presentan en gramos y en el mismo orden en el cual se indican los catalizadores correspondientes.
8. El agua contiene también 10 g de etanol.
9. El agua contiene también 10 g de 1-hexeno
10. El agua contiene también 20 g de etanol.
11. El agua contiene también 30 g de etanol.

esión de gon ²	Relación en peso agua-a- aceite	Cantidad de agua añadida ³	Catalizador	Cantidad de catalizador añadido ⁷
8	1:3	90	Ru ⁴ , Os ⁵ , Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
8	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
8	1:3	90	KOH	1
1,5	1:3	92	Ru	0,12
1,5	1:3	90	-	
1,5	1:3	91	Rh ⁶ + Os	0,15, 0,14
8	1:2,3	70 ⁸	Rh, Os	0,15, 0,14
8	1:2,3	70 ⁸	Rh, Os	0,15, 0,14
8	1:2,3	71 ⁸	Ru	0,12
8	1:2,3	70 ⁹	Ru	0,12
8	1:2,3	61 ¹⁰	Ru	0,12
4,5	1:2,3	61 ¹¹	Ru	0,12
8	1:3	90	Ru + Os	0,12, 0,14
8	1:3	90	Ru + Os	0,12, 0,14
8	1:3	90	Ru + Os	0,3, 0,4
8	1:3	90	FeCl ₃ + MnO ₂	0,1, 0,05
8	1:2	80	FeCl ₃ + MnO ₂	0,1, 0,05

Medidas se presentan en
cual se indican los ca-

etanol.
-hexeno
etanol.
etanol.

TABLA 22

Ejemplo	Composición del producto ¹				% de separación de ²			Balance de masa ³
	Gas	Resíduos ligeros	Resíduos pesados	Sólidos	Azufre	Níquel	Vanadio	
172	6,7	32,3	58,0	3,0	84,7	92,6	20,5	100,6
173	13,1	34,0	47,6	5,3	56,7	66,7	76,5	100,5
174	1,3	29,7	60,8	8,2	90,0	96,0	24,0	100,1
175	7,3	55,6	27,3	10,0	36,2	-	-	100,7
176	4,6	49,9	33,0	12,0	26,9	-	-	100,6
177	7,0	6,4	83,9	9,3	21,3	-	-	99,8
178	-	-	33,3	11,8	-	-	-	-
179	-	-	44,5	28,3	-	-	-	-
180	-	-	-	6,3	-	-	-	-
181	-	66,6	24,3	13,4	-	-	-	-
182	-	-	79,0	6,7	-	-	-	-
183	-	-	42,0	5,7	-	-	-	-
184	-	55,0	35,2	10,0	-	-	-	-
185	1,7	53,5	41,6	7,7	53,0	96,0	24,0	100,5
186	0,3	64,2	33,7	5,7	68,0	87,4	0	101,6
187	3,6	47,6	44,1	2,7	76,0	99,0	0	99,2
188	0	23,0	75,5	1,8	80,2	95,0	17,0	99,8

1. % en peso de la alimentación de hidrocarburo.
2. Estos valores se obtienen de los análisis de los residuos ligeros y pesados combinados.
3. % en peso de alimentación de hidrocarburo y agua y catalizador recuperado como producto y agua.

TABLA 22

Ejemplo	Composición del producto ¹				%
	Gas	Residuos ligeros	Residuos pesados	Sólidos	
172	6,7	32,3	58,0	3,0	84,
173	13,1	34,0	47,6	5,3	56,
174	1,3	29,7	60,8	8,2	90,
175	7,3	55,6	27,3	10,0	36,
176	4,6	49,9	33,0	12,0	26,
177	7,0	6,4	83,9	9,3	21,
178	-	-	33,3	11,8	-
179	-	-	44,5	28,3	-
180	-	-	-	6,3	-
181	-	66,6	24,3	13,4	-
182	-	-	79,0	6,7	-
183	-	-	42,0	5,7	-
184	-	55,0	35,2	10,0	-
185	1,7	53,5	41,6	7,7	53,
186	0,3	64,2	33,7	5,7	68,
187	3,6	47,6	44,1	2,7	76,
188	0	23,0	75,5	1,8	80,

1. % en peso de la alimentación de hidrocarburo.
2. Estos valores se obtienen de los análisis de los residuos ligeros y pesados combinados.
3. % en peso de alimentación de hidrocarburo y agua y catalizador recuperado como producto y agua.

producto ¹		% de separación de ²			Balance de masa ³
os	Sólidos	Azufre	Niquel	Vanadio	
	3,0	84,7	92,6	20,5	100,6
	5,3	56,7	66,7	76,5	100,5
	8,2	90,0	96,0	24,0	100,1
	10,0	36,2	-	-	100,7
	12,0	26,9	-	-	100,6
	9,3	21,3	-	-	99,8
	11,8	-	-	-	-
	28,3	-	-	-	-
	6,3	-	-	-	-
	13,4	-	-	-	-
	6,7	-	-	-	-
	5,7	-	-	-	-
	10,0	-	-	-	-
	7,7	53,0	96,0	24,0	100,5
	5,7	68,0	87,4	0	101,6
	2,7	76,0	99,0	0	99,2
	1,8	80,2	95,0	17,0	99,8

hidrocarburo.

análisis de los residuos

hidrocarburo y agua y cataliza-
 tor.

Los resultados de la tabla 22 indican que se llevan a cabo una desulfuración y una desmetalación satisfactorias de los aceites residuales de vacío C y atmosférico Cyrus. El cracking del aceite residual de vacío C se traduce en
5 cierta formación de gases y residuos ligeros, pero no en el grado encontrado con aceites de arena impregnada con brea y con aceites residuales Khafji y atmosféricos C.

El cracking del aceite residual atmosférico Cyrus se produce más fácilmente que el cracking del aceite residual
10 de vacío C, pero el aceite residual atmosférico Cyrus parece ser más refractario que los aceites residuales Khafji o atmosférico C. El cracking del aceite residual atmosférico Cyrus, en ausencia de un catalizador añadido desde una fuente exterior, se traduce en un gran rendimiento de productos sólidos. El cracking de esta alimentación de hidrocarburo en
15 presencia de un catalizador de rutenio o de una combinación catalítica de rodio-osmio, añadido desde una fuente exterior, se traduce en un incremento del rendimiento en residuos ligeros pero sin disminuir el rendimiento en producto sólido. Sin embargo, el cracking de esta alimentación de hidrocarburo
20 en presencia de una combinación catalítica de hierro-manganeso o rutenio-osmio o con un donador de hidrógeno, tipo etanol ó 1-hexeno, añadida al disolvente de agua, se traduce en un rendimiento inferior de producto sólido y en un rendimiento incrementado de residuos ligeros.

El ejemplo 189 ilustra la desnitrificación de hidrocarburos por el método de esta invención y comprende un experimento discontinuo de 2 horas en un autoclave Magne-Dash de aleación Hastelloy B, de 300 ml. En este ejemplo, se procesan 15,7 g de 1-hexeno con 91,4 g de agua conteniendo 1 ml
30

(0,97 g) de pirrol, en presencia de 0,1 g de catalizador de $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ soluble, a una temperatura de reacción de 350°C y bajo una presión de reacción de 237 kg/cm^2 relativos y una presión de argón de $45,5 \text{ kg/cm}^2$ relativos. Los productos incluyen gases en una cantidad de 10,1 l a temperatura y presión normales y 14,3 g de producto hidrocarburo líquido. Los productos gaseosos están constituidos principalmente por argón y contienen 6,56 % en peso de dióxido de carbono y 1,13 % en peso de metano. La cantidad de hexano en el producto constituye el 46,6 % en peso de la alimentación de 1-hexano. El producto hidrocarburo líquido contiene 888 partes por millón de nitrógeno, para una separación del 93 % de nitrógeno de la alimentación hidrocarbonada.

Los ejemplos 190-192 ilustran el hecho de que el catalizador del método de esta invención es resistente al nitrógeno y comprende experimentos discontinuos de 4 horas en un autoclave Magne-Dash de aleación Hastelloy B, de 300 ml. En cada uno de estos ejemplos, se procesan 12,8 g de 1-hexeno con 90 g de agua a una temperatura de reacción de 350°C , bajo una presión de argón de $45,5 \text{ kg/cm}^2$ relativos y en presencia de 2 g de dióxido de silicio conteniendo 5 % en peso de catalizador de rutenio. El catalizador soportado había sido calcinado en oxígeno durante 4 horas a 550°C . Los ejemplos 190, 191 y 192 se llevan a cabo bajo una presión de reacción de 245, 245 y 238 kg/cm^2 relativos, respectivamente. La mezcla de reacción de los ejemplos 191 y 192 incluye adicionalmente 1 ml (0,97 g) de pirrol. El ejemplo 192 se lleva a cabo bajo condiciones idénticas a las empleadas en el ejemplo 191. En adición, se vuelve a utilizar en el ejemplo 192 el mismo catalizador usado en el ejemplo 191. Los rendimientos de hexano en los ejemplos 190, 191 y 192 son de 16,6 %, 14 % y 13,9 % en

peso de la alimentación de 1-hexeno, respectivamente. Dentro del error experimental normal de este trabajo, estos rendimientos no indican la producción de envenenamiento por nitrógeno.

EJEMPLOS 193-202

5 Los ejemplos 193-202 implican un procesado en flujo semicontínuo a 400°C de aceite de arena impregnada con alquitrán, directo, bajo una variedad de condiciones. El sistema de flujo utilizado en estos ejemplos se muestra en la figura 7. Al comienzo del experimento, en un reactor tubular 16
10 vertical, de aleación C Hastelloy, cuyo diámetro exterior es de 25,4 mm y cuyo diámetro interior es de 6,35 mm, siendo la longitud de 54,61 cm, se carga, a través de la parte superior 19, bolas de alundum esféricas, inertes, de 3,17 mm de diámetro, o trozos de óxido de titanio de forma irregular que tiene
15 2 % en peso de catalizador de rutenio depositados sobre los mismos. A continuación, se cierra la parte superior 19 y se coloca un horno (no mostrado) alrededor de la longitud del reactor tubular 16. El reactor tubular 16 tenía un volúmen calentado eficaz total de 12 ml aproximadamente y el material de re-
20 lleno tenía un volúmen calentado, eficaz, total, de 6 ml aproximadamente, dejando en el reactor tubular 16 un espacio libre calentado, eficaz, de 6 ml aproximadamente.

9 Todas las válvulas, excepto la 53 y 61, se abren y el sistema de flujo se inunda con argon o nitrógeno. A continuación, con las válvulas 4, 5, 29, 37, 46, 53, 61 y 84 cerradas y con la válvula 82 Annin dispuesta para liberar gas
25 del sistema de flujo cuando se excede la presión deseada del sistema, se lleva el sistema de flujo a una presión del orden de 70 a 140 kg/cm² relativos aproximadamente introduciendo
30 argon o nitrógeno en el sistema a través de la válvula 80 y línea 79. A continuación, se cierra la válvula 80. Entonces

se lleva la presión del sistema de flujo a la presión de reacción deseada abriendo la válvula 53 y bombeando agua a través de la bomba Haskel 50 y línea 51 al interior del tanque de agua 54. El agua sirve para comprimir adicionalmente el gas del sistema de flujo e incrementar adicionalmente de este modo la presión del sistema. En el caso de que sea necesario un volumen mayor de agua que el volumen del tanque de agua 51, para elevar la presión del sistema de flujo al nivel deseado, se abre entonces la válvula 61 y se bombea más agua a través de la línea 60 al interior del tanque de descarga 44. Una vez que la presión del sistema de flujo alcanza el valor deseado, se cierran las válvulas 53 y 61.

Se utiliza una bomba Ruska 1 para bombear la fracción hidrocarbonada y agua al interior del reactor tubular 16. La bomba Ruska 1 contiene dos cilindros de 250 ml (no mostrados), cargándose la fracción hidrocarbonada en uno de los cilindros y el agua en el otro, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los pistones (no mostrados) en el interior de estos cilindros son accionados manualmente hasta que la presión de cada cilindro se iguala a la presión del sistema de flujo. Cuando las presiones de los cilindros y del sistema de flujo son iguales, se abren las válvulas de control 4 y 5 para admitir fracción hidrocarbonada y agua de los cilindros a través de las líneas 2 y 3. Al mismo tiempo, se cierra la válvula 72 para evitar flujo en la línea 70 entre los puntos 12 y 78. A continuación, las corrientes de fracción hidrocarbonada y agua se juntan en el punto 10 a temperatura ambiente y a la presión deseada, fluyendo a través de la línea 11 y entrando por el fondo 17 del reactor tubular 16. La mezcla de reacción fluye a través del reactor tubular 16 y sale de este último a

través de la línea lateral 24 por el punto 20 de la pared del reactor tubular 16. El punto 20 se encuentra situado a 48,26 cm del fondo 17.

5 Estando la solución fluyendo a través del reactor tubular 16, el horno comienza a calentar al reactor tubular 16. Durante el calentamiento del reactor tubular 16 y hasta conseguir las condiciones de régimen constante, se cierran las válvulas 26 y 34 y se abre la válvula 43 para permitir que la mezcla de la línea lateral 24 fluya a través de la línea 42 y entre y se almacene en el tanque de descarga 44. Una vez conseguidas las condiciones de régimen constante, se cierra la válvula 43 y se abre la válvula 34 durante el periodo de tiempo deseado para permitir que la mezcla de la línea lateral 24 fluya a través de la línea 33 entrando y almacenándose en el recipiente de producto 35. Después de recoger un lote de producto en el recipiente 35 durante el periodo de tiempo deseado, se cierra la válvula 34 y se abre la válvula 26 para permitir que la mezcla de la línea lateral 24 fluya a través de la línea 25 y se introduzca y almacene en el recipiente de producto 26 durante otro periodo de tiempo. A continuación se cierra la válvula 26.

15 El material de la línea lateral 24 es una mezcla de fases gaseosa y líquida. Cuando dicha mezcla entra en el tanque de descarga 44, recipiente de producto 35 o recipiente de producto 27, se separan las fases gaseosa y líquida y los gases sales del tanque de descarga 44, recipiente de producto 35 y recipiente de producto 27 a través de las líneas 47, 38 y 30 respectivamente, pasando a través de la línea 70 y válvula Annin 82 a un recipiente de almacenamiento (no mostrado).

30 Una vez recogidos más de dos lotes de producto, se

abren las válvulas 29 y/o 37 para separar producto del recipiente de producto 27 y/o 35, respectivamente, para permitir la utilización del mismo recipiente y/o recipientes de producto para recoger más lotes de producto.

5 Al término de un experimento (durante el cual se recoge el número deseado de lotes de producto), se disminuye la temperatura del reactor tubular 16 hasta la temperatura ambiente y se despresuriza el sistema de flujo abriendo la válvula 84 de la línea 85 ventilando a la atmósfera.

10 El diafragma 76 mide la diferencia de presión a través de la longitud del reactor tubular 16. A través de la línea 74 no fluye solución.

15 Se mide la densidad API de los productos líquidos recogidos y se determina, por fluorescencia de rayos X sus contenidos en níquel, vanadio e hierro.

20 Las propiedades de la alimentación de aceite de arena impregnada de alquitrán, de obtención directa, empleado en los ejemplos 193-202, se muestran en la Tabla 10. La alimentación de aceite de arena impregnada de alquitrán contiene 300-500 partes por millón de hierro y se utiliza la cantidad de 300 partes por millón para determinar el porcentaje de hierro separado en el producto. Las condiciones experimentales y características de los productos formados en estos ejemplos se indican en la Tabla 23. La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) se calcula dividiendo la velocidad de flujo volumétrico total en ml por hora de agua y alimentación de aceite que pasan a través del reactor tubular 16 por el espacio libre volumétrico del reactor tubular 16, es decir, 6 ml.

25

TABLA 23

	Ejemplo 193	Ejemplo 194	Ejemplo 195	Ejemplo 196	Ejemplo 197	Ejemplo 198	Ejemplo 199	Ejemplo 200	Ejemplo 201	Ejemplo 202
Presión de reacción ¹	287	282,8	284,2	285,6	287	287	287	287	2814	2828
LHSV ²	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Relación de velocidad de flujo volumétrica de aceite a agua	1:3	1:3	1:3	1:3	1:2	1:2	1:3	1:3	1:3	1:3
Material de relleno	alundum	Ru, Ti	Ru, Ti	Ru, Ti	alundum	alundum	alundum	alundum	Ru, Ti	Ru, Ti
Producto recogido durante el periodo número ³	3	2	4	5	1	2	1 + 2	3	2	3
Características del producto										
Densidad API ⁴	21,0	21,0	23,0	20,0	17,8	17,3	21,0	22,9	20,0	20,0
% níquel separado	95	77	84	69	97	69	64	69	69	93
% vanadio separado	97	81	96	99	59	54	73	59	60	77
% hierro separado	98	99	98	92	-	-	99	99	98	98

1. kg/cm² relativos.

2. horas⁻¹.

3. El número indica el periodo de 7-8 horas después del comienzo y durante el cual la alimentación fluye a través del reactor tubular 16.

4. ° API.

TABLA 23

	Ejemplo 193	Ejemplo 194	Ejemplo 195	Ejemplo 196	Ejemplo 197	Ejemp: 198
Presión de reacción ¹	287	282,8	284,2	285,6	287	287
LHSV ²	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
Relación de velo- cidad de flujo vo- lumétrica de aceite a agua	1;3	1:3	1:3	1:3	1:2	1:2
Material de relleno	alundum	Ru, Ti	Ru, Ti	Ru, Ti	alundum	alu
Producto recogido durante el periodo número ³	3	2	4	5	1	2
Características del producto						
Densidad API ⁴	21,0	21,0	23,0	20,0	17,8	17,
% níquel separado	95	77	84	69	97	69
% vanadio separado	97	81	96	99	59	54
% hierro separado	98	99	98	92	-	-

1. kg/cm² relativos.
2. horas⁻¹.
3. El número indica el periodo de 7-8 horas después del co-
mienzo y durante el cual la alimentación fluye a través del
reactor tubular 16.
4. ² API.

emplo 195	Ejemplo 196	Ejemplo 197	Ejemplo 198	Ejemplo 199	Ejemplo 200	Ejemplo 201	Ejemplo 202
84,2 ,0	285,6 1,0	287 2,0	287 2,0	287 2,0	287 2,0	2814 2,0	2828 2,0
1:3	1:3	1:2	1:2	1:3	1:3	1:3	1:3
u, Ti	Ru, Ti	alundum	alundum	alundum	alundum	Ru, Ti	Ru, Ti
4	5	1	2	1 + 2	3	2	3
3,0	20,0	17,8	17,3	21,0	22,9	20,0	20,0
4	69	97	69	64	69	69	93
6	99	59	54	73	59	60	77
8	92	-	-	99	99	98	98

oras después del co-
ción fluye a través del

El proceso de flujo empleado en los ejemplos 193-202 podría ser también modificado para permitir el bombeo de una lechada de sólidos de pizarra bituminosa, sólidos de arena impregnada de alquitrán o sólidos de carbón en un fluido que contiene agua a través del reactor tubular 16. En dicho caso, no estarían presentes las bolas de alundum en el reactor tubular 16 y el tanque de descarga 44 y recipientes de producto 27 y 35 podrían equiparse con algún dispositivo, por ejemplo un tamiz, para separar los sólidos agotados del producto hidrocarbonado recuperado. Alternativamente, el reactor tubular 16 podría rellenarse con sólidos de pizarra bituminosa, sólidos de arena impregnada de alquitrán o sólidos de carbón en lugar o en adición de los materiales de relleno utilizados en los ejemplos 193-202. De este modo, se podría utilizar un procesado en flujo continuo y semicontinuo en el proceso de recuperación mismo.

EJEMPLOS 203-226

Los ejemplos 203-226 implican el procesado discontinuo de alimentaciones de carbón bajo diversas condiciones e ilustran que se recuperan líquidos y gases, que los líquidos recuperados son craqueados y desulfurados y que el carbón sólido restante es desulfurado, según el método de esta invención. A menos que se especifique lo contrario, se emplea en cada caso el siguiente procedimiento. La alimentación de carbón, fluido conteniendo agua y componentes del sistema catalítico, si se utiliza, se cargan a temperatura ambiente en un autoclave discontinuo Magne-Drive de aleación C Hastelloy de 300 ml, en el cual la mezcla de reacción ha de mezclarse. Los componentes del sistema catalítico se añaden como disolventes en el fluido que contiene agua o como sólidos en lechadas

en el fluido que contiene agua.

A menos que se diga lo contrario, se añade agua suficiente en cada ejemplo para que, a la temperatura y presión de reacción y al volumen de reacción empleado, la densidad del agua sea de por lo menos 0,1 g/ml.

El autoclave se inunda con gas argon inerte y se cierra a continuación. Se añade también dicho gas inerte para elevar la presión del sistema de reacción. La contribución del argon a la presión total a temperatura ambiente, se denomina la presión de argon.

La temperatura del sistema de reacción se eleva entonces al nivel deseado y se forma la fase fluida, densa, conteniendo agua. Se necesitan aproximadamente 28 minutos para calentar el autoclave desde temperatura ambiente a 349°C. Se requieren aproximadamente 6 minutos para elevar la temperatura desde 349 a 371°C. Se necesitan otros 6 minutos aproximadamente para elevar la temperatura desde 371 a 399°C. Una vez alcanzada la temperatura final deseada, se mantiene constante durante el periodo de tiempo deseado. La temperatura constante final y el periodo de tiempo a esta temperatura, se definen como la temperatura y tiempo de reacción respectivamente. Durante el tiempo de reacción, la presión del sistema de reacción incrementa a medida que avanza la reacción. La presión al principio del tiempo de reacción se define como la presión de reacción.

Después del tiempo de reacción deseado a la temperatura y presión de reacción deseadas, la fase fluida densa que contiene agua se despresuriza por destilación instantánea del recipiente de reacción, separando el argon, productos gaseosos, agua y "aceite" y dejando el "bitumen", residuo sólido

y catalizador, si está presente, en el recipiente de reacción. El "aceite" es la fracción hidrocarbonada líquida que hierve en o por debajo de la temperatura de reacción y el "bitumen" es la fracción hidrocarbonada líquida que hierve por encima de la temperatura de reacción. El residuo sólido es carbón sólido restante.

El argon, productos gaseosos, agua y aceite se atrapan en un recipiente a presión enfriado por nitrógeno líquido. El argon y productos gaseosos se separan calentando el recipiente a presión a temperatura ambiente, tras lo cual se analizan los productos gaseosos por espectroscopia de masas, cromatografía de gas e infra-rojo. A continuación, el agua y aceite se purgan del recipiente a presión por medio de gas comprimido y también calentando ocasionalmente el recipiente. Entonces, el agua y el aceite se separan por decantación. El aceite se analiza con respecto a su contenido en azufre utilizando fluorescencia de rayos X.

El bitumen, residuo sólido y catalizador, si está presente, se lavan del recipiente de reacción con cloroformo y el bitumen se disuelve en este disolvente. El residuo sólido y el catalizador, si está presente, se separan entonces de la solución que contiene el bitumen, por filtración. El bitumen y los sólidos se analizan con respecto a sus contenidos en zufre, utilizando el mismo método que en el análisis del aceite.

Los pesos de los diversos componentes o fracciones añadidos y recuperados se determinan directa o indirectamente por diferencia, en diversas etapas durante el procedimiento.

En este trabajo se emplean tres muestras de carbón. Las muestras se obtienen en forma de grumos, que a continuación son molturados y tamizados para obtener fracciones de varios tamaños de partículas. El tamaño de partículas y

humedad y contenido en azufre de cada muestra empleada, se indican en la Tabla 24. Las muestras A y B se obtienen de la Commonwealth Edison Company, mientras que la muestra C es un carbón de yacimiento No. 6 de Illinois obtenido a partir de Hydrocarbon Research Incorporated. La muestra A es un carbón sub-bituminoso, mientras que las muestras B y C son carbones bituminosos altamente volátiles. Estas muestras se almacenan bajo un manto de argon hasta su utilización.

TABLA 24

Muestra de carbón	Tamaño de partículas ¹	Contenido en humedad ²	Contenido en azufre ³
A.	10-40	22,2	0,74
B	10-40	9,7	4,5
C ⁴	≥ 80	2,7	4,9

Observaciones

1. Tamaño de malla.
2. % en peso.
3. % en peso sobre una base libre de humedad.
4. pre-secada.

Los ejemplos 203-226 implican la recuperación discontinua de líquidos y gases a partir de las muestras de carbón indicadas en la Tabla 24, utilizando el método descrito anteriormente.

Estos experimentos se llevan a cabo en un autoclave magne-Drive de aleación C Hastelloy de 300 ml. Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en estos ejemplos se indican en las Tablas 25 y 26, respectivamente. En los ejemplos 203-224 el catalizador es $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ y en los ejemplos 225-226 el catalizador es NaOH.

TABLA 25

Ejemplo	Muestra de carbón	Temperatura de reacción ²	Tiempo de reacción ³	Presión de reacción ⁴	Presión de argón ⁴	Cantidad de agua añadida ⁵	Relación en peso carbón a agua	Cantidad de co-disolvente añadido ⁵	Cantidad de catalizador añadido ⁵
203	A	400	3	294	24,5	90	0,56	-	-
204	B	400	3	297,5	17,5	90	0,56	-	-
205	C	365	2	259	31,5	150	0,33	-	-
206	C	400	2	311,5	28	90	0,56	-	-
207	C	399	2	301,5	17,5	85	0,59	5 ⁶	-
208	C	400	2	301,5	17,5	100	0,20	-	-
209	C	400	2	-	17,5	90	0,22	20 ⁷	-
210	C	400	2	318,5	17,5	90	0,22	40 ⁸	-
211	-	400	2	318,5	17,5	90	0	40 ⁸	-
212	-	400	2	301	17,5	90	0	40 ⁹	-
213	C	400	2	301	17,5	90	0,22	20 ⁹	-
214	-	400	2	301	17,5	90	0	40 ⁹	-
215	-	400	2	290,5	17,5	90	0	30 ¹⁰	-
216	C	400	2	294	17,5	90	0,22	20 ¹⁰	-
217	B	400	2	301	17,5	90	0,22	20 ¹⁰	-
218	A	400	3	302,75	17,5	90	0,56	-	0,15
219	B	400	3	297,5	17,5	90	0,56	-	0,15
220 ¹¹	A	400	2	294	17,5	88,7	0,56	-	0,15
221	C	400	2	308	17,5	90	0,56	-	0,15
222	C	400	2	290,5	17,5	90	0,56	-	0,15 ¹²
223	C	400	2	283,5	17,5	85	0,59	5 ⁶	0,15 ¹³
224	C	400	2	301	21	90	0,22	20 ⁸	0,15 ¹³
225	A	400	2	294	17,5	90	0,56	-	0,5
226	C	400	2	294	17,5	90	0,56	-	0,5

TABLA 25

Ejemplo	Muestra de carbón ¹	Temperatura de reacción ²	Tiempo de reacción ³	Presión de reacción ⁴	Presi argon
203	A	400	3	294	24,5
204	B	400	3	297,5	17,5
205	C	365	2	259	31,5
206	C	400	2	311,5	28
207	C	399	2	301	17,5
208	C	400	2	301	17,5
209	C	400	2	-	17,5
210	C	400	2	318,5	17,5
211	-	400	2	318,5	17,5
212	-	400	2	301	17,5
213	C	400	2	301	17,5
214	-	400	2	301	17,5
215	-	400	2	290,5	17,5
216	C	400	2	294	17,5
217	B	400	2	301	17,5
218	A	400	3	302,75	17,5
219	B	400	3	297,5	17,5
220 ¹¹	A	400	2	294	17,5
221	C	400	2	308	17,5
222	C	400	2	290,5	17,5
223	C	400	2	283,5	17,5
224	C	400	2	301	21
225	A	400	2	294	17,5
226	C	400	2	294	17,5

ión de ción ⁴	Presión de argon ⁴	Cantidad de agua añadida ⁵	Relación en peso carbón a agua	Cantidad de co-disolvente añadido ⁵	Cantidad de catalizador añadido ⁵
4	24,5	90	0,56	-	-
7,5	17,5	90	0,56	-	-
9	31,5	150	0,33	-	-
1,5	28	90	0,56	-	-
1	17,5	85	0,59	5 ⁶	-
1	17,5	100	0,20	-	-
	17,5	90	0,22	20 ⁷	-
8,5	17,5	90	0,22	40 ⁸	-
8,5	17,5	90	0	40 ⁸	-
1	17,5	90	0	40 ⁹	-
1	17,5	90	0,22	20 ⁹	-
1	17,5	90	0	40 ⁹	-
0,5	17,5	90	0	30 ¹⁰	-
4	17,5	90	0,22	20 ¹⁰	-
11	17,5	90	0,22	20 ¹⁰	-
12,75	17,5	90	0,56	-	0,15
7,5	17,5	90	0,56	-	0,15
14	17,5	88,7	0,56	-	0,15
18	17,5	90	0,56	-	0,15
10,5	17,5	90	0,56	-	0,15 ¹²
13,5	17,5	85	0,59	5 ⁶	0,15 ¹³
11	21	90	0,22	20 ⁸	0,15 ¹³
14	17,5	90	0,56	-	0,5
14	17,5	90	0,56	-	0,5

Observaciones Tabla 25

1. Las muestras correspondientes a las letras se identifican en la tabla 24.
2. 2C.
- 5 3. Horas.
4. kg/cm^2 relativos.
5. Gramos.
6. Alcohol metílico es el co-disolvente.
7. Bifenilo es el co-disolvente.
- 10 8. El co-disolvente es un aceite de base, extractado con disolvente, altamente saturado, que no contiene azufre, teniendo 4,5 % en peso de átomos de carbono aromáticos y 33,7 % en peso de átomos de carbono nafténicos, una densidad API de 32,1² y una densidad de 0,863 g/ml.
- 15 9. El co-disolvente es un aceite blanco hidroacabado, altamente saturado, que no contiene azufre ni átomos de carbono aromáticos y teniendo 44,3 % en peso de átomos de carbono nafténicos, una densidad API de 28,2² y una densidad de 0,833 g/ml.
- 20 10. El co-disolvente es aceite decantado, un producto residual aromático separado de los ciclones del craqueador catalítico, conteniendo 3,5 % en peso de azufre y 51% en peso de átomos de carbono aromáticos y teniendo una densidad API de 1,8².
- 25 11. Adicionalmente, se añaden 1,2 gramos de 85 % en peso de ácido fosfórico en agua.
12. El sistema catalítico incluye adicionalmente 0,10 gramos de $\text{IrCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ como catalizador y 0,30 gramos de carbonato sódico como promotor.
- 30 13. El sistema catalítico incluye adicionalmente 0,30 gramos de carbonato sódico como promotor.

TABLA 26

Ejemplo	Composición del producto ¹		Composición del producto ²		Balance de masa				
	Gas	Bitumen	Gas	Bitumen					
203	5,2	4,3	26,3	11	32	-	-	-	103,4
204	3,2	4,5	34,3	7,1	10	5,8	76	-	101,2
205	7,4	1,3	36,2	15	2,7	16	74	-	-
206	3,6	6,0	34,9	7,4	12	3,5	72	-	105,1
207	6,9	5,4	37,0	-	-	-	76	-	100,9
208	1,1	5,6	14,0	5,7	29	3,1	72	-	101,5
209	-	19,1	13,6	-	-	-	70	-	-
210	13,4	33,8	11,9	-	-	-	61	-	-
211	1,4	36,8	0	-	-	-	0	-	98,9
212	3,3	13,2	20,4	-	-	-	0	-	102,4
213	3,3	18,9	3,9	-	-	-	62	-	101,4
214	0,9	18,8	12,4	-	-	-	0	-	97,9
215	0,6	22	0,9	-	-	-	0	-	102,0
216	1,0	18,8	15,2	-	-	-	78	-	106,0
217	2,3	41,6	15,2	-	-	-	14	-	99,5
218	6,0	3,6	26,1	15	9	4,1	67	-	101,0
219	2,8	2,6	35,2	6,2	5,8	4,7	78	-	101,7
220	4,6	4,6	33,5	12	12	1,8	86	-	98,9
221	0,9	7,5	36,7	1,8	15	4,5	75	-	106,5
222	3,8	9,4	37,7	7,8	19	1,8	77	-	99,1
223	4,5	6,1	37,4	-	-	-	77	-	100,9
224	3,3	20,6	13,2	-	-	-	68	-	100,6
225	4,0	4,8	26,1	10	12	2,6	67	-	99,5
226	3,0	6,5	36,0	6	13	5	72	-	100,3

Observaciones

1. Gramos.
2. % en peso de la alimentación de carbón, sobre una base libre de humedad.
3. % en peso de la fracción de producto particular, sobre una base libre de humedad.
4. Incluyendo catalizador, si está presente.

TABLA 26

Ejemplo	Composición del producto ¹				Composición del producto ²				% en conv. carbón
	Gas	Aceite	Bitumen	Sólido ⁴	Gas	Aceite	Bitumen	Sólido ⁴	
203	5,2	4,3	3,6	26,3	13	11	9,3	68	3
204	3,2	4,5	2,6	34,3	7,1	10	5,8	76	2
205	7,4	1,3	7,7	36,2	15	2,7	16	74	2
206	3,6	6,0	1,7	34,9	7,4	12	3,5	72	2
207	6,9	5,4	0,6	37,0	-	-	-	76	2
208	1,1	5,6	0,6	14,0	5,7	29	3,1	72	2
209	-	19,1	1,1	13,6	-	-	-	70	3
210	13,4	33,8	4,4	11,9	-	-	-	61	3
211	1,4	36,8	2,4	0	-	-	-	0	3
212	3,3	13,2	20,4	0	-	-	-	0	3
213	3,3	18,9	3,9	12,1	-	-	-	62	3
214	0,9	18,8	12,4	0	-	-	-	0	3
215	0,6	22	9	0,9	-	-	-	0	3
216	1,0	18,8	4,8	15,2	-	-	-	78	2
217	2,3	41,6	4,0	15,2	-	-	-	-	1
218	6,0	3,6	1,6	26,1	15	9	4,1	67	3
219	2,8	2,6	2,1	35,2	6,2	5,8	4,7	78	2
220	4,6	4,6	0,7	33,5	12	12	1,8	86	1
221	0,9	7,5	2,2	36,7	1,8	15	4,5	75	2
222	3,8	9,4	0,9	37,7	7,8	19	1,8	77	2
223	4,5	6,1	1,6	37,4	-	-	-	77	2
224	3,3	20,6	1,6	13,2	-	-	-	68	3
225	4,0	4,8	1,0	26,1	10	12	2,6	67	3
226	3,0	6,5	2,4	36,0	6	13	5	72	2

Observaciones

1. Gramos.
2. % en peso de la alimentación de carbón, sobre una base libre de humedad.
3. % en peso de la fracción de producto particular, sobre una base libre de humedad.
4. Incluyendo catalizador, si está presente.

Composición del producto			% en peso de conversión de carbón	Contenido en azufre ³			Balance de masa
Aceite	Bitumen	Sólido ⁴		Aceite	Bitumen	Sólido	
11	9,3	68	32	-	-	-	103,4
10	5,8	76	24	-	-	-	101,2
2,7	16	74	26	-	-	-	-
	3,5	72	28	-	-	2,8	105,1
	-	76	24	-	-	-	100,9
	3,1	72	28	3,1	-	2,2	101,5
	-	70	30	-	-	-	-
	-	61	39	-	-	2,2	98,9
	-	0	0	-	-	-	102,4
	-	0	0	-	-	-	101,4
	-	62	38	-	-	2,2	97,9
	-	0	0	-	-	-	102,0
	-	0	0	-	-	-	106,0
	-	78	22	-	-	-	99,5
	-		14	-	-	-	101,0
	4,1	67	33	-	-	-	101,7
1,8	4,7	78	22	1,0	1,1	2,4	98,9
2	1,8	86	14	-	-	-	106,5
5	4,5	75	25	-	-	-	99,1
9	1,8	77	23	-	-	-	100,9
	-	77	23	-	-	-	100,6
	-	68	32	-	-	-	99,5
	2,6	67	33	0,3	0,6	0,45	100,3
	5	72	28	1,8	2,3	2,7	99,9

la base libre de

sobre una base

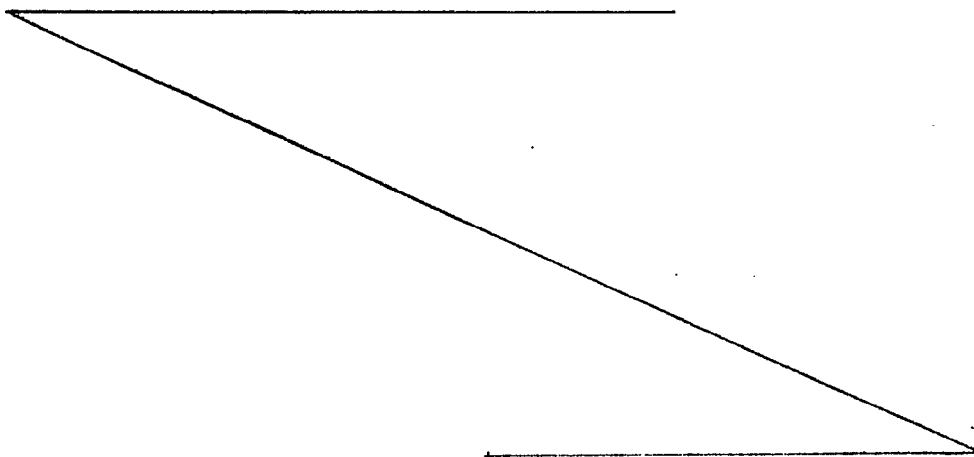
5. En estos ejemplos, los productos hidrocarbonados líquidos son clasificados como aceites o como bitúmenes en función de si tales líquidos podrían o no evaporarse del autoclave tras la despresurización del autoclave a la temperatura empleada en el experimento. Los aceites fueron aquellos productos líquidos que se evaporaron a la temperatura del experimento, mientras que los bitúmenes fueron aquellos productos líquidos que permanecieron en el autoclave.

10 El balance de masas mostrado en la Tabla 26 se obtuvo dividiendo la suma de los pesos de los productos gaseosos, líquidos y sólidos recuperados y de los pesos de agua, argón y catalizador, si se utiliza, recuperados, por la suma de los pesos de carbón, agua, co-disolvente, argón y catalizador, si se utiliza, inicialmente cargados al autoclave. La
15 composición del producto, registrada como un porcentaje en peso sobre una base libre de humedad, se calcula dividiendo el peso del producto particular en gramos por la diferencia entre el peso de la alimentación de carbón en gramos y su contenido en humedad en gramos. El porcentaje de conversión
20 de carbón es de 100 menos el porcentaje en peso de sólido recuperado.

Los resultados mostrados en la Tabla 26 ilustran que se presenta una conversión sustancial de sólidos de carbón tanto con carbón bituminoso como sub-bituminoso, empleando
25 el método de esta invención. Igualmente, se produce, en cada caso, una desulfurización sustancial, al determinar el contenido en azufre de los productos. La adición de un catalizador en el método de esta invención, ejemplos 218 a 226, se traduce en un incremento de la producción de la fracción de aceite
30 con respecto a las fracciones de gas y bitumen.

Los resultados de los ejemplos 211, 212 y 214 indican que el co-disolvente orgánico no contribuye de ningún modo a la cantidad de producto sólido recuperado. Por consiguiente, la cantidad de sólido que permanece después del procesado bajo las condiciones del método de esta invención, constituye una buena medida del grado de conversión de carbón sólido a productos gaseosos y líquidos, incluso en presencia de un co-disolvente. Generalmente, el grado de conversión de carbón incrementa notablemente cuando el co-disolvente es un aceite no aromático, saturado, o bifenilo. No se llevó a cabo ningún intento para distinguir entre las contribuciones de la alimentación de carbón y del co-disolvente, a los rendimientos de productos gaseosos y líquidos, cuando se utilizó un co-disolvente.

Los ejemplos anteriores se presentan solamente a modo ilustrativo y no deben considerar una limitación del alcance de la invención. Los diversos componentes del sistema catalítico del método de esta invención no poseen una eficacia exactamente idéntica. La selección más ventajosa de estos componentes y de sus concentraciones y de las otras condiciones de reacción, dependerán del material carbonáceo particular que ha de ser procesado.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a nueve solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica con los números y fechas siguientes: 474.907 de 31 de mayo de 1.974; 474.908 de 31 de mayo de 1.974; 474.909 de 31 de mayo de 1.974; 474.913 de 31 de mayo de 1.974; 474.927 de 31 de mayo de 1.974; 474.928 de 31 de mayo de 1.974, 484.592 de 1 de julio de 1.974; 484.593 de 1 de julio de 1.974 y 484.594 de 1 de julio de 1.974; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR PRODUCTOS HIDROCARBONADOS ENRIQUECIDOS A PARTIR DE UN MATERIAL CARBONACEO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para recuperar productos hidrocarbonados enriquecidos a partir de un material carbonaceo, seleccionado del grupo consistente en sólidos de pizarra bituminosa, sólidos de arena impregnada de brea, sólidos de carbón y una fracción hidrocarbonada que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes en compuestos anulares, caracterizado por que comprende poner en contacto el material carbonaceo con un fluido que contiene agua, en donde la densidad del agua de dicho fluido que contiene agua es de por lo menos 0,10 g/ml, estando presente suficiente agua en el fluido que contiene

5 agua para que sirva como un disolvente eficaz para los hidro-
carburos recuperados; efectuándose dicho contacto a una tempe-
ratura del orden de 316 a 482°C aproximadamente, en ausencia
de hidrógeno suministrado exteriormente, y en ausencia o pre-
sencia de un sistema catalítico suministrado exteriormente,
seleccionado del grupo consistente en un catalizador resis-
tente al azufre, elegido del grupo consistente en por lo me-
nos un carbonato básico metálico, un hidróxido básico metáli-
co, un óxido de metal de transición, una sal de metal de
10 transición formadora de óxido y combinaciones de los anterio-
res y un sistema catalítico que contiene un catalizador re-
sistente al azufre y al nitrógeno elegido del grupo consis-
tente en al menos un compuesto de metal de transición, solu-
ble o insoluble, un metal de transición depositado sobre un
15 soporte y combinaciones de los mismos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la densidad del agua del fluido que contiene
agua, es de por lo menos 0,15 g/ml.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-
terizado porque la densidad del agua del fluido que contiene
agua es de por lo menos 0,2 g/ml.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la temperatura es de por lo menos 374°C.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el material carbonáceo se pone en contacto
con el fluido que contiene agua durante un periodo de tiempo
del orden de 1 minuto a 6 horas aproximadamente.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el material carbonáceo se pone en contacto
con el fluido que contiene agua, durante un periodo de tiempo

del orden de 5 minutos a 3 horas aproximadamente.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material carbonáceo se pone en contacto con el fluido que contiene agua durante un período de tiempo del orden de 10 minutos a 1 hora aproximadamente.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido que contiene agua es prácticamente agua.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido que contiene agua es agua.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material carbonáceo consiste en sólidos de carbón y los productos hidrocarbonados enriquecidos se craquean y desulfuran.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación en peso de sólidos de carbón a agua en el fluido que contiene agua, es del orden de 3:2 a 1:10 aproximadamente.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación en peso de sólidos de carbón a agua en el fluido que contiene agua, es del orden de 1:1 a 1:3 aproximadamente.

13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los sólidos de carbón tienen un tamaño de partícula máximo de 12,7 mm de diámetro.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los sólidos de carbón tienen un tamaño máximo de partícula de 6,35 mm de diámetro.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, ca-

racterizado porque los sólidos de carbón tienen un tamaño máximo de partícula de malla 8.

5 16.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el fluido que contiene agua contiene un material orgánico elegido del grupo consistente en bifenilo, piridina, un aceite altamente saturado, un aceite aromático, un aceite aromático parcialmente hidrogenado y un compuesto mono- ó polihídrico.

10 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el fluido que contiene agua contiene un material orgánico elegido del grupo consistente en bifenilo, piridina, un aceite altamente saturado y un compuesto mono- ó polihídrico.

15 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el fluido que contiene agua contiene un aceite altamente saturado.

20 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material carbonaceo se pone en contacto con el fluido que contiene agua en ausencia de un sistema catalítico suministrado exteriormente o en presencia de un catalizador resistente al azufre, suministrado exteriormente, elegido del grupo consistente en al menos un carbonato básico de metal, un hidróxido básico de metal, un óxido de metal de transición, una sal de metal de transición formadora de óxido y combinaciones de los anteriores.

25 30 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el material carbonaceo se elige del grupo consistente en sólidos de pizarra bituminosa, sólidos de arena impregnada de brea y una fracción hidrocar-

bonada que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes en compuestos anulares, y en donde los productos hidrocarbonados enriquecidos se craquean, desulfuran y desmetalizan, separándose prácticamente la totalidad de azufre de los hidrocarburos recuperados en forma de azufre elemental.

5
21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el material carbonaceo es una fracción hidrocarbonada que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes en compuestos anulares, siendo la relación en peso de la fracción hidrocarbonada/agua del fluido que contiene agua del orden de 1:1 a 1:10 aproximadamente.

10
22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque relación en peso de fracción hidrocarbonada/agua del fluido que contiene agua, es del orden de 1:2 a 1:3, aproximadamente.

15
23.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el material carbonaceo consiste en sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea, siendo la relación en peso de los sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea a agua en el fluido que contiene agua, del orden de 3:2 a 1:10 aproximadamente.

20
24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la relación en peso de sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea/agua en el fluido que contiene agua, es del orden de 1:1 a 1:3 aproximadamente.

25
30
25.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque los sólidos de pizarra bituminosa

tienen un tamaño máximo de partícula de 12,7 mm de diámetro.

26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque los sólidos de pizarra bituminosa tienen un tamaño máximo de partícula de 6,35 ml de diámetro.

5

27.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque los sólidos de pizarra bituminosa tienen un tamaño máximo de partícula de malla 8.

10

28.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el material carbonaceo se pone en contacto con el fluido que contiene agua en ausencia de un sistema catalítico suministrado exteriormente.

15

29.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el material carbonáceo se pone en contacto con el fluido que contiene agua en presencia de un catalizador resistente al azufre, suministrado exteriormente, elegido del grupo consistente en al menos un carbonato básico de metal, un hidróxido básico de metal, un óxido de metal de transición, una sal de metal de transición formada de óxido y combinaciones de los anteriores.

20

30.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material carbonaceo se pone en contacto con el fluido que contiene agua en presencia de un sistema catalítico suministrado exteriormente, que contiene un catalizador resistente al azufre y nitrógeno elegido del grupo consistente en al menos un compuesto de metal de transición soluble o insoluble, un metal de transición depositado sobre un soporte y combinaciones de los mismos, separándose prácticamente todo el azufre de los hidrocarburos recuperados en forma de azufre elemental.

30

31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo consistente en rutenio, rodio, iridio, osmio, paladio, níquel, cobalto, platino y combinaciones de los mismos.

5 32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo consistente en rutenio, rodio, iridio, osmio y combinaciones de los mismos.

10 33.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque el catalizador está presente en una cantidad catalíticamente eficaz que es equivalente a un nivel de concentración en el fluido que contiene agua del orden de 0,02 a 1 % en peso aproximadamente.

15 34.- Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque el catalizador está presente en una cantidad catalíticamente eficaz que es equivalente a un nivel de concentración en el fluido que contiene agua, del orden de 0,05 a 0,15 % en peso aproximadamente.

20 35.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque el sistema catalítico contiene adicionalmente un promotor elegido del grupo consistente en al menos un hidróxido básico de metal, un carbonato básico de metal, un óxido de metal de transición, una sal de metal de transición formadora de óxido y combinaciones de los mismos, promoviendo dichos promotores la actividad del catalizador.

25 36.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque el metal de transición del óxido y de la sal, se elige del grupo consistente en un metal de transición de los grupos IVB, VB, VIB y VIIB de la Tabla

30

Periódica.

5 37.- Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado porque el metal de transición del óxido y de la sal se elige del grupo consistente en vanadio, cromo, manganeso, hierro, titanio, molibdeno, cobre, zirconio, niobio, tántalo, renio y tungsteno.

10 38.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque el metal de transición del óxido y de la sal se elige del grupo consistente en cromo, manganeso, titanio, tantaló y tungsteno.

15 39.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque el metal de carbonato e hidróxido básicos de metal, se elige del grupo consistente en metales alcalinos y alcalinoterreos.

20 40.- Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque el metal del carbonato e hidróxido básicos de metal, se elige del grupo consistente en sodio y potasio.

25 41.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque la relación del número de átomos de metal en el promotor al número de átomos de metal en el catalizador es del orden de 0,5 a 50 aproximadamente.

30 42.- Procedimiento según la reivindicación 41, caracterizado porque la relación de número de átomos de metal en el promotor al número de átomos de metal en el catalizador es del orden de 3 a 5 aproximadamente.

35 43.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque el material carbonaceo se elige del grupo consistente en sólidos de pizarra bituminosa, sólidos de arena impregnada de brea, y una fracción hidrocarbonada

que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes en compuestos anulares, y los productos hidrocarbonados enriquecidos son craqueados, hidrogenados, desulfurados, desmetalizados y desnutrificados, separándose practicamente todo el azufre de las fracciones recuperadas en forma de azufre elemental.

5
10
44.- Procedimiento según la reivindicación 43, caracterizado porque el material carbonaceo es una fracción hidrocarbonada que contiene parafinas, olefinas, equivalentes de olefinas o acetilenos, como tales o como sustituyentes en compuestos anulares, siendo la relación en peso de la fracción hidrocarbonada/agua del fluido que contiene agua, del orden de 1:1 a 1:10 aproximadamente.

15
45.- Procedimiento según la reivindicación 44, caracterizado porque la relación en peso de fracción hidrocarbonada/agua del fluido que contiene agua, es del orden de 1:2 a 1:3 aproximadamente.

20
46.- Procedimiento según la reivindicación 43, caracterizado porque el material carbonaceo consiste en sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea, siendo la relación en peso de los sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea a agua en el fluido que contiene agua del orden de 3:2 a 1:10 aproximadamente.

25
47.- Procedimiento según la reivindicación 46, caracterizado porque la relación en peso de los sólidos de pizarra bituminosa o de arena impregnada de brea a agua en el fluido que contiene agua, es del orden de 1:1 a 1:3.

30
48.- Procedimiento según la reivindicación 46, caracterizado porque los sólidos de pizarra bituminosa tienen un tamaño máximo de partícula de 12,7 mm de diámetro.

49.- Procedimiento según la reivindicación 48, caracterizado porque los sólidos de pizarra bituminosa tienen un tamaño máximo de partícula de 6,35 mm de diámetro.

5 50.- Procedimiento según la reivindicación 49, caracterizado porque los sólidos de pizarra bituminosa tienen un tamaño máximo de partícula de malla 8.

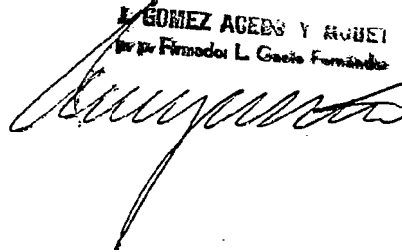
10 51.- Procedimiento para recuperar productos hidrocarbonados enriquecidos a partir de un material carbonaceo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 109 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 ENE 1976

STANDARD OIL COMPANY.

L. GÓMEZ AGUDO Y ROJAS
por Fernando L. Gascó Fernández



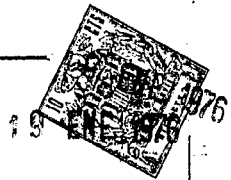
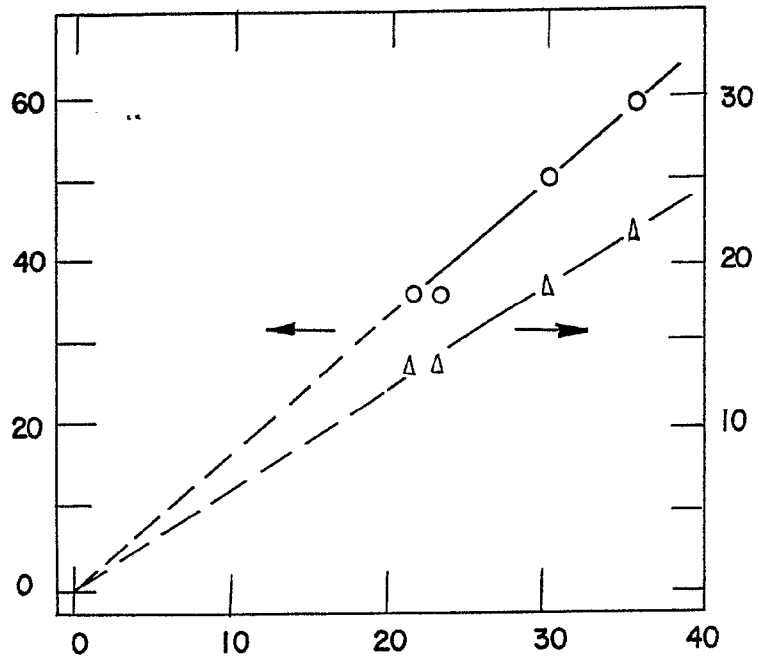


FIG. I



VARIABLE

19 ENF 10 3

Madrid

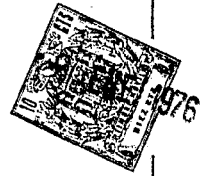
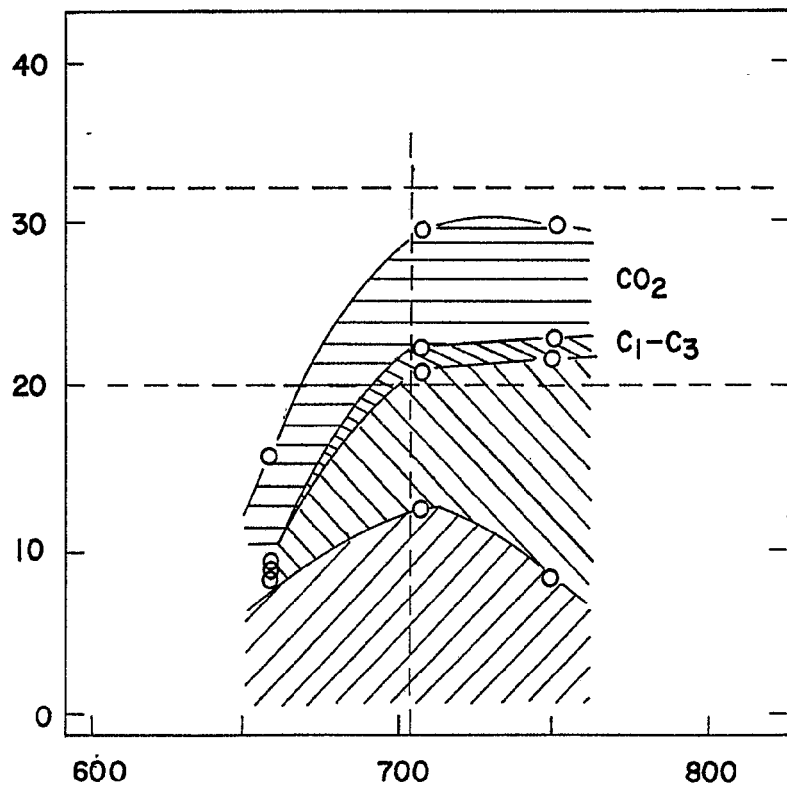


FIG. 2



ESCALA
VARIABLE

18 ENF

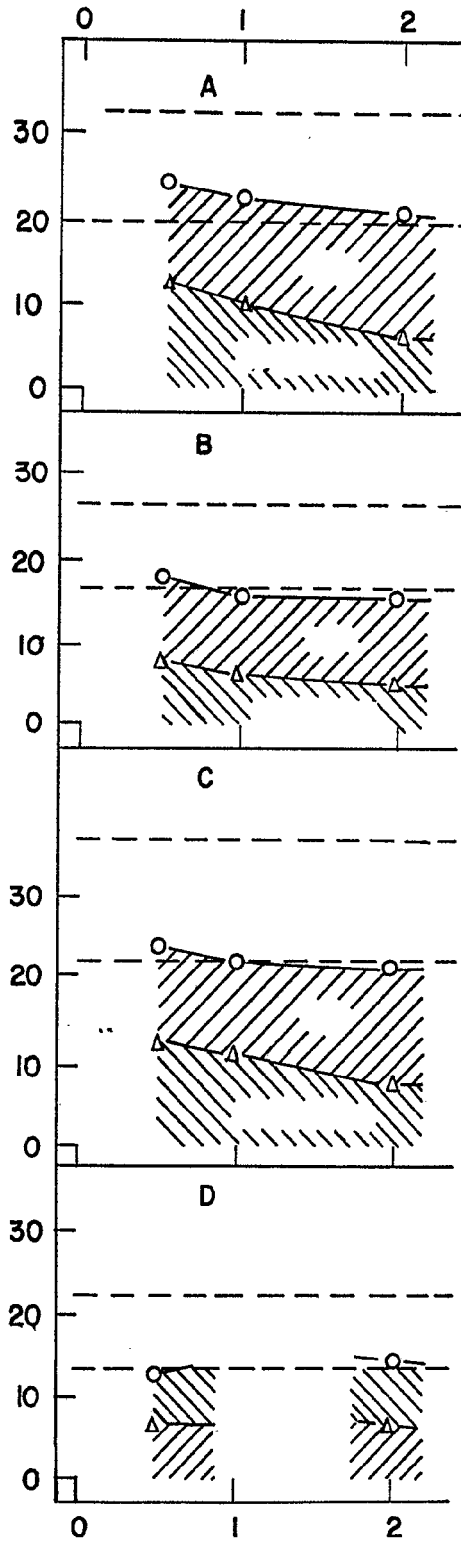
Madrta

S. GUTIERREZ / ADESA Y MUDEY

Encomendado L. García Fernández



FIG. 3



19 ENE 1979

Madrid
I. GOMEZ AGUDO Y MUÑOZ
p. Firmador L. Goeta Fernández

FIG. 4

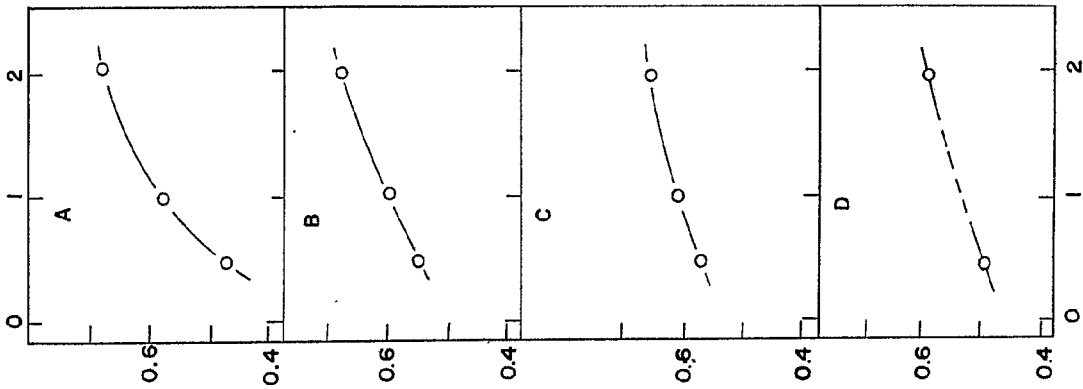
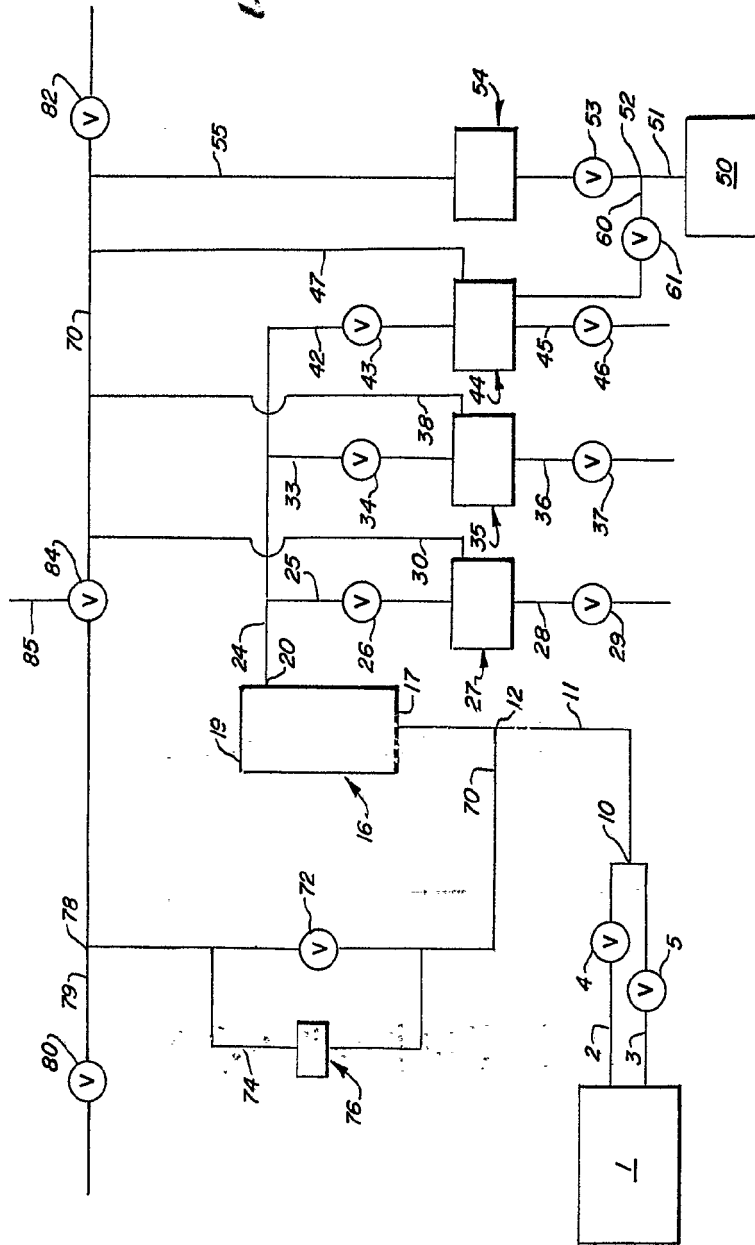


FIG. 7



VARIABLE

19 FEB 1978

MANUEL G. GONZALEZ ACEVEDO
 Ing. en Electricidad y Ciencias Experimentales

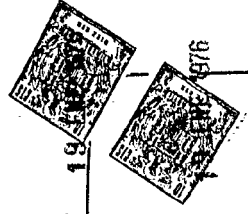
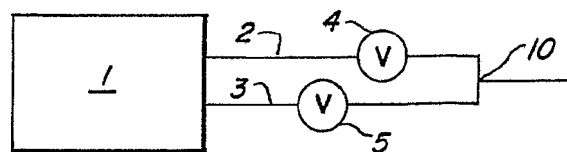
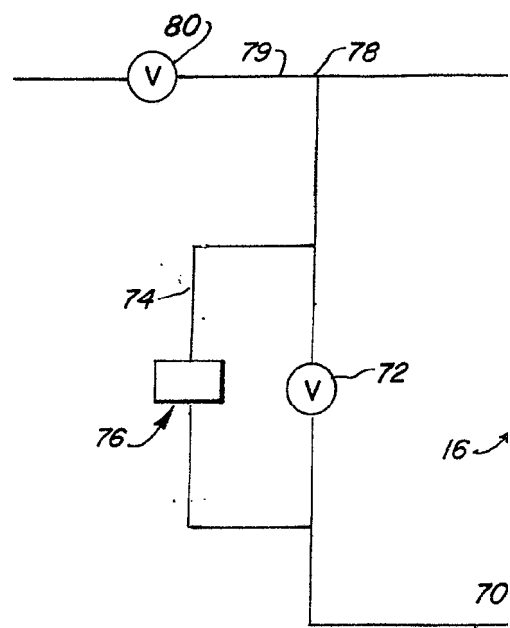
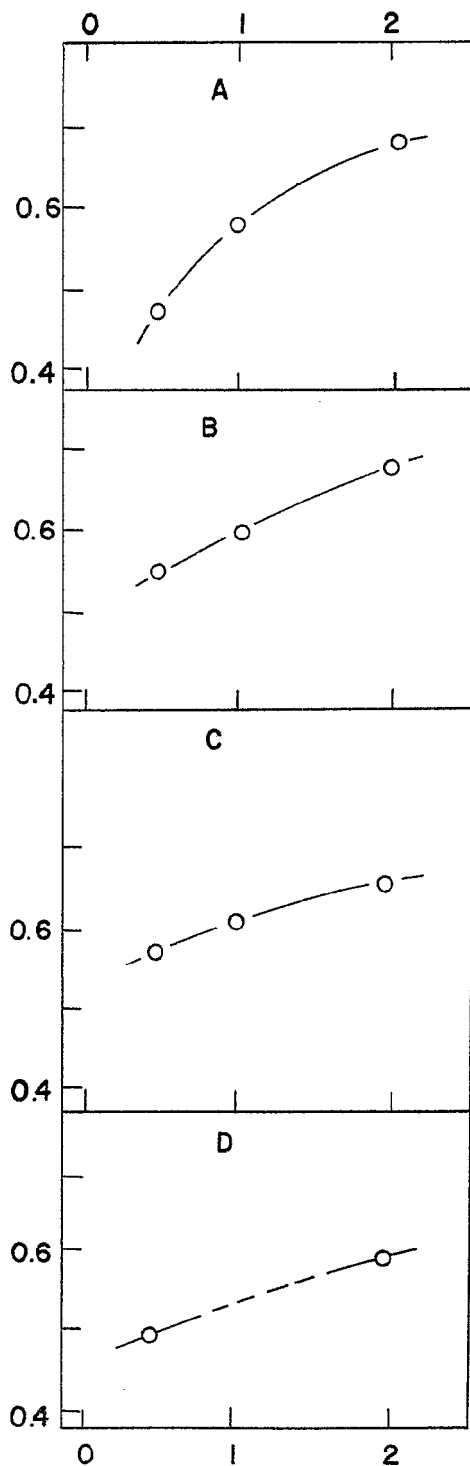


FIG. 4



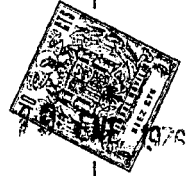
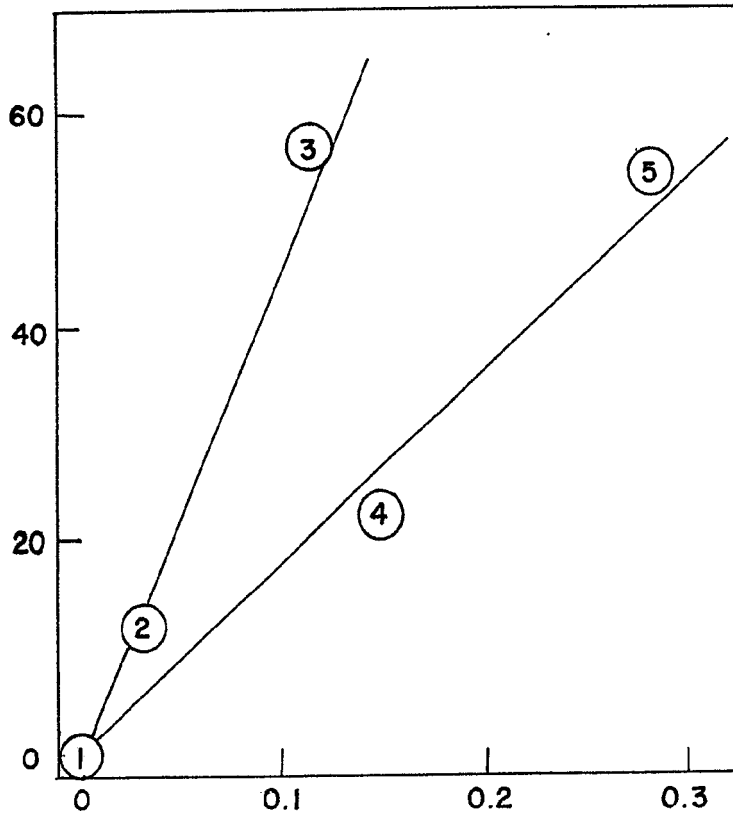


FIG. 5

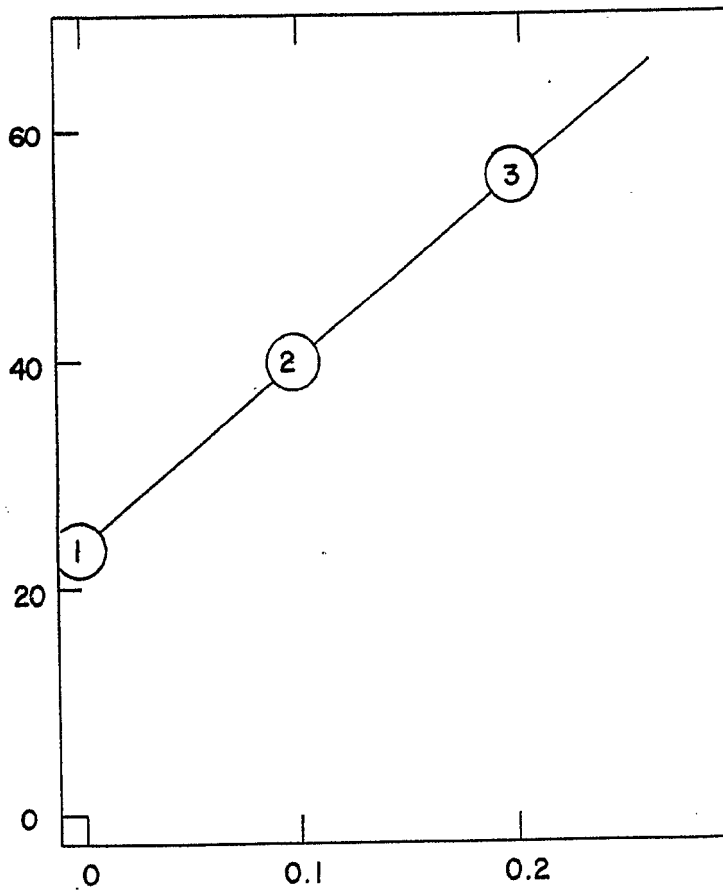


RECEBIDA
1976

19 ENE. 1976

L. GOMEZ ABEYO Y NOBEL
p. Firmado: J. Ceato Fernández

FIG. 6



VARIABLE

19 ENF 1976

~~REVISADO~~
I. GOMEZ ACEDO Y MUÑOZ
p. Firmador L. Gaete Fernández