



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

Concedido el 5 ENE 1979  
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	472.058
FECHA DE PRESENTACION	26-7-1978

10 A1

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO			32 FECHA			33 PAIS		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
34 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE MATERIAL ORGANICO CON BAJO CONTENIDO DE METALES A PARTIR DE UN MATERIAL SOLIDO FACILMENTE CALCINABLE"								
71 SOLICITANTE (S) UOP INC.  (Case 1808)								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.								
72 INVENTOR (ES) Charles William Selvidge, Kenneth Arlen Morgan y Robert Roy Frame								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ  (P.-69.571)								

jga

POOR  
QUALITY

Antecedentes de la invención

Muchos crudos de petróleo y otras fracciones y/o destilados de hidrocarburos, tales como los productos de colas de torres atmosféricas, los productos de colas de torres de vacío, materiales de ciclo pesados, residuos de crudos, crudos de destilación primaria, aceites de arenas alquitranosas, etc, que pueden denominarse de modo común en la técnica de refino de petróleo "aceites negros", contiene compuestos sulfurados de alto peso molecular en cantidades relativamente grandes, así como cantidades excesivas de compuestos nitrogenados y complejos organometálicos de alto peso molecular, particularmente níquel y vanadio, y tienen que someterse a un proceso de refino para separar los contaminantes antedichos. Los mas corrientes de los contaminantes metálicos comprenden el níquel y el vanadio, que frecuentemente están presentes en el crudo en concentraciones de más de 50 ppm, aunque también puede haber presentes otros metales que incluyen hierro, cobre, etc. Estos metales pueden existir en el destilado de hidrocarburo o en el crudo en una diversidad de formas; por ejemplo, pueden existir en forma de óxidos o de sulfuros metálicos, introducidos en forma de una incrustación metálica. Además, pueden estar presentes también en forma de sales solubles de tales materiales; usualmente, sin embargo, están presentes en forma de compuestos organometálicos de alto peso molecular, incluyendo porfirinas metálicas y sus diversos derivados. Aunque los contaminantes metálicos que existen en forma de óxido o de sulfuro pueden eliminarse, al menos en par-

te, por medio de una técnica de filtración relativamente sencilla, mientras que las sales solubles en agua son eliminables al menos en parte, por lavado y un posterior proceso de deshidratación, se requiere un tratamiento mucho más severo para efectuar la separación destructiva de los compuestos organometálicos, particularmente en el grado en que es necesario para producir una fracción de hidrocarburo pesada que sea adecuada para posterior tratamiento.

10

El refinado, y particularmente el refinado hidrogenante, del material de alimentación que comprende crudos y otras fuentes del tipo antes descrito, puede efectuarse de modo catalítico o no catalítico. Por lo tanto, es importante que los contaminantes metálicos que están presentes se eliminen antes del posterior tratamiento del material de alimentación. Por ejemplo, cuando se trata el material de alimentación por un tratamiento posterior una vez efectuado el proceso de refinado hidrogenante, es necesario, para evitar la descomposición del catalizador que se emplea en estos procesos de tratamiento posteriores, eliminar eficazmente los contaminantes metálicos del material de alimentación. Por ejemplo, cuando un material de alimentación de hidrocarburos que contiene metales en más de alrededor de 3 ppm se somete a un proceso de craqueo con el fin de producir productos de hidrocarburo líquidos de inferior intervalo de ebullición, los metales llegan a depositarse sobre el catalizador que se emplea, aumentando progresivamente la cantidad hasta el momento en que la composición del compuesto de catalizador cambia hasta el punto en que se obtienen re-

15

20

25

30

sultados indeseables. Es decir, la composición del catalizador de craqueo se controla estrechamente con relación a la naturaleza del material de alimentación que se está tratando y a la calidad y cantidad del producto deseado. Tal composición se altera drásticamente como resultado de la deposición de los contaminantes metálicos sobre el compuesto del catalizador, causando inherentemente el compuesto alterado unas características catalíticas alteradas. Este efecto es indeseable, ya que la deposición de los contaminantes metálicos sobre el compuesto del catalizador causa una menor cantidad de productos de hidrocarburos normalmente líquidos, y, además, produce grandes cantidades de hidrógeno y coque, produciendo también este último una desactivación relativamente rápida del catalizador.

Quando se somete material de alimentación bruto a un refino, y particularmente a procesos de refino, hidrogenante, las colas que resultan del proceso comprenden una corriente de arrastre que es normalmente sólida a temperatura y presión ambientes, y que contiene un contenido relativamente alto de contaminantes metálicos. Este contenido relativamente alto de contaminantes metálicos que, como se ha dicho anteriormente, comprende predominantemente níquel y vanadio, y puede, en una operación posterior, calcinarse directamente a una mena de alto contenido de vanadio. Esta mena de alto contenido de vanadio es un precursor valioso para la obtención de materiales útiles de vanadio. Sin embargo, el material de la corriente de arrastre, por su alto contenido de compuestos orgánicos, así como su alto contenido de meta-

les, no puede calcinarse directamente, porque el alto nivel antedicho de material orgánico hace que el material sufra una termofluencia cuando se trata en un horno y se transforma en una masa plástica flúida.

5                    Como se mostrará más adelante con más detalle, se ha descubierto ahora que tratando el material de la corriente de arrastre con nafta es posible obtener un material sólido que tiene alto contenido de metal y que puede calcinarse fácilmente para dar la necesaria fuente  
10 de los materiales útiles de vanadio deseados.

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

15                    Esta invención se refiere a una mejora en un procedimiento para la separación de material orgánico líquido de un material sólido que contiene metal. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para obtener un material sólido de alto contenido de materiales metálicos útiles y que se somete fácilmente a calcinación, sin las características indeseadas de  
20 sufrir termofluencia o transformarse en una masa flúida durante el proceso de calcinación.

                    Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para obtener un material  
25 sólido fácilmente calcinable.

                    Otro objeto de esta invención se encuentra en un procedimiento para tratar material de corrientes de arrastre de un proceso de refino, con el que el material sólido resultante puede someterse a una operación de  
30 calcinación, sin sufrir las características indeseables

de tal operación.

En uno de sus aspectos, una realización de esta invención comprende un procedimiento para la separación de un material orgánico de bajo contenido de metales de un material sólido fácilmente calcinable, que comprende someter una corriente de arrastre resultante del refino de un material de alimentación bruto de alto contenido de metales a un tratamiento con nafta a una temperatura y presión elevadas, separar después el líquido del sólido, y recuperar este último.

Una realización específica de esta invención comprende un procedimiento de separación de un material orgánico de bajo contenido de metales de un material sólido fácilmente calcinable, que comprende someter una corriente de arrastre resultante de un proceso de refino con nafta a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de 100°C a alrededor de 250°C y una presión en el intervalo de desde alrededor de 1 a alrededor de 50 atmósferas, estando presente dicho material sólido en un intervalo de desde alrededor de 5% a alrededor de 20% en peso con relación a dicha nafta, separar después el sólido del líquido, y recuperar este último.

Otros objetos y realizaciones se encontrarán en la siguiente descripción detallada de la presente invención.

Como se ha explicado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener un material sólido fácilmente calcinable de la corriente de arrastre que resulta del refino de un material de alimentación de petróleo crudo que tiene un alto contenido de

contaminantes metálicos. Se describen ejemplos de procedimientos de refinado que pueden llevarse a cabo para eliminar el alto contenido de contaminantes metálicos de materiales de alimentación de petróleos crudos en las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.303.126, que describe un procedimiento no catalítico de refinado hidrogenante, o en la 3.796.653, que describe un procedimiento de refinado hidrogenante no catalítico seguido de una extracción con disolventes del efluente producto. En ambos casos, las porciones insolubles resultantes del proceso contienen una cantidad relativamente grande de metales tales como níquel y vanadio, así como menores cantidades de hierro, cobre, etc. Sin embargo, como se ha dicho antes, estos productos de cola que son un material sólido a temperatura y presión ambiente no pueden calcinarse directamente para formar una mena de alto contenido de vanadio. Por lo tanto, hay que efectuar una operación intermedia para proporcionar un material sólido fácilmente calcinable que no sufra termofluencia durante el período de calcinación. Se ha descubierto ahora que tal tipo de material puede obtenerse tratando el material de la corriente de arrastre con nafta a temperaturas y presiones elevadas durante un período de tiempo previamente determinado, con lo que cualquier material orgánico que está presente en la corriente de arrastre se elimina, dejando así un material sólido que puede calcinarse en condiciones relativamente suaves sin que el material se transforme en una masa plástica. La nafta que puede emplearse consta de una fracción de petróleo de intervalo de ebullición relativamente estrecho y, si se desea, puede comprender una fracción resultante del pro-

5

10

15

20

25

30

ceso de refino que produce la corriente de arrastre que ha de experimentar el tratamiento. La corriente de arrastre se pone en contacto con la nafta a temperaturas comprendidas entre alrededor de 100° y alrededor de 250°C en un

5 aparato apropiado, a presiones relativamente bajas comprendidas entre 1 y alrededor de 50 atmósferas. La mezcla de nafta y corriente de arrastre se agita en las condiciones predeterminadas de temperatura y presión, durante un período de tiempo que puede estar comprendido entre alrededor

10 de 0,5 y hasta alrededor de 10 horas o más de duración, tras lo cual se interrumpe el calentamiento y la mezcla se deja volver a temperatura ambiente. En el caso de que la reacción se efectúa en un aparato de presión adecuado, tal como un autoclave de tipo giratorio o de mezclado,

15 la presión en exceso, una vez que el aparato ha vuelto a la temperatura ambiente, se descarga y la mezcla de reacción se recupera del aparato. La masa sólida se separa del líquido orgánico, que es de bajo contenido de compuestos minerales, por medios convencionales tales como filtra-

20 ción, decantación, etc. Después, el material sólido, que es de contenido metálico relativamente alto, se calcina para dar una fuente que lleva vanadio, que a su vez puede someterse después a los medios convencionales de recuperación de metales.

25 Se considera también en el campo de esta invención el que el tratamiento del material de la corriente de arrastre con nafta pueda efectuarse también en presencia de agua. Utilizando este componente adicional en la mezcla de reacción, se facilitará la separación del material sólido que es rico en materiales metálicos útiles.

La mezcla de reacción, una vez interrumpida la agitación, formará una superficie de separación entre el agua y la nafta, hundiéndose el material sólido al fondo de la fase acuosa. Por lo tanto, cuando se emplea un proceso continuo en el que la corriente de arrastre se introduce continuamente en un aparato apropiado, juntamente con una carga continua de agua y nafta, y después se agita la mezcla durante un período de tiempo predeterminado y se descarga la mezcla a un depósito de sedimentación, es posible descargar además el producto extraído en forma de una suspensión en agua, al mismo tiempo que la fase orgánica se descarga también continuamente por conducciones separadas.

La cantidad de nafta y la cantidad de agua que se emplean estará dentro de un intervalo relativamente amplio de proporciones volumétricas. Por ejemplo, la cantidad de nafta que se utiliza para efectuar el tratamiento de la corriente de arrastre será tal que los sólidos estén presentes en la mezcla de reacción en un intervalo de desde alrededor de 5% a alrededor de 20% en peso con respecto a la nafta, mientras que, si se desea, cualquier cantidad de agua que se emplee en el proceso de tratamiento estará en un intervalo de desde alrededor de 10% a alrededor de 40% del peso de la nafta.

Utilizando nafta que, si se desea, puede tomarse del proceso de refino, es posible efectuar el tratamiento del material de la corriente de arrastre de un modo mucho más económico. Es posible emplear otros disolventes orgánicos tales como benceno, tolueno, los xilenos, n-pentano, n-hexano etc. Sin embargo, estos hidrocarburos son costosos, y en tratamientos en gran escala se requeriría una opera-

ción y un equipo adicional para recuperar el material orgánico para volver a emplearlo. Así pues, empleando nafta que es relativamente poco costosa, es posible emplear la nafta como disolvente en un procedimiento en una sólo operación, sin recuperación de la nafta para uso posterior, quemándose dicha nafta, si se desea, como combustible de contenido de metales relativamente bajo.

El material de la corriente de arrastre así tratado, que se recupera en forma fácilmente calcinable, puede someterse después a otras operaciones adicionales de tratamiento para recuperar el vanadio del mismo. Por ejemplo, el material de la corriente de arrastre puede calcinarse a temperaturas elevadas, comprendidas entre alrededor de 300°C y alrededor de 900°C o más durante períodos de tiempo de desde alrededor de 1 a alrededor de 10 horas o más. Después, el material así calcinado puede someterse a una operación de lixiviación, que se efectúa a temperaturas comprendidas entre la ambiente y alrededor de 250°C, y, si se desea, a presiones elevadas de hasta alrededor de 35 atm. La lixiviación se efectúa tratando el material con una disolución de metal alcalino o metal alcalinotérreo tal como hidróxido de sodio, hidróxido de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, etc. Al final de la operación de lixiviación, que puede tener lugar durante un período de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 horas o más, la disolución se hace pasar a una zona de separación en la que se separan materiales residuales de las aguas madres de lixiviación. Las aguas madres de lixiviación se ponen después en contacto con un compuesto que contiene amonio tal como amonio gaseoso, hidróxido

de amonio, etc, para formar metavanadato de amonio. La formación del metavanadato de amonio se efectúa a temperaturas comprendidas entre alrededor de 0°C y alrededor de 80°C a una temperatura inmediatamente por encima de la ambiente, es decir de alrededor de 25°C a alrededor de 35°C.

Una vez completada la formación de las sales de vanadio sólidas, se separan de las aguas madres por medios convencionales y se hacen pasar a un depósito de secado, en el que el agua se separa, mientras el producto seco se hace pasar a un calcinador. Las sales sólidas de vanadio se calcinan a temperaturas comprendidas entre alrededor de 200° y alrededor de 600°C y se recuperan. Después de la calcinación, el pentóxido de vanadio sólido se descarga del calcinador, se lava con agua y se hace pasar a otra zona de separación, en la que pueden recuperarse vanadatos de metales alcalino adicionales. Después, los compuestos útiles de vanadio que se forman, de óxidos de vanadio tales como trióxido de vanadio, tetróxido de vanadio, pentóxido de vanadio, etc, se descargan, se hacen pasar a un depósito de secado, y una vez secos se recuperan. Ha de entenderse que esta descripción de la recuperación de compuestos útiles de vanadio se da sólo con fines de ilustración, y que puede utilizarse cualquier otro método de recuperación de dicho vanadio.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, ha de entenderse que estos ejemplos son de naturaleza general, dado el hecho de que se presentan sólo como medio de ilustrar esta invención, no se pretende que limiten el campo amplio en general de la presente invención en estricto

acuerdo con la misma.

#### Ejemplo I

5 Una disolución que constaba de 25 gramos de una corriente de arrastre resultante de refino hidrogenante de un material de alimentación de crudo pesado, juntamente con 150 cc de nafta y 50 cc de agua, se trató en un autoclave giratorio a una temperatura de 150°C durante un período de 3 horas. El material de la corriente de arrastre que se empleó contenía 10% de azufre, 64,3% de carbono, 10 5,5% de hidrógeno, 8,3% de vanadio, 0,12% de hierro, y 0,47% de níquel. Al cabo del período de 3 horas, se interrumpió el calentamiento y también la agitación de la mezcla. Una masa oscura esencialmente sólida sedimentó en el fondo del recipiente y se separó del aceite negro líquido por decantación. La separación de la mayor parte de la nafta por destilación produjo un aceite negro en una cantidad de 7,3 gramos y que contenía 80,3% de carbono, 8,93% de hidrógeno, 1,1% de vanadio, 0,023% de hierro, y 0,058% de níquel. El material sólido negro seco, en cantidad de 15 17,7 gramos, contenía 9,69% de azufre, 60,27% de carbono, 4,84% de hidrógeno, 10,9% de vanadio, 0,15% de hierro y 0,27% de níquel. Además, el sólido era fácilmente calcinable cuando se trataba a temperaturas de calcinación de 20 300°C durante un período de 1 hora en una bandeja abierta, no observándose termofluencia ni formación de una masa plástica.

#### Ejemplo II

De modo similar al descrito en el Ejemplo I an-

5           terior, 13 gramos del material de la corriente de arrastre se trataron con 175 cc de nafta y 25 cc de agua durante un período de 3 horas a 150°C con agitación constante. Al cabo del período de 3 horas se interrumpieron el calentamiento y la agitación, y una vez que hubo sedimentado la masa sólida negra el líquido negro se separó por decantación. La separación de la mayoría de la nafta por destilación produjo 4,9 gramos de un líquido negro viscoso, cuyo análisis mostró la presencia de 2,1% de vanadio, 0,035% de hierro y 0,095% de níquel. Después de secarla, la masa sólida negra pesaba 8,2 gramos, y su análisis mostró la presencia de 12,6% de vanadio, 0,18% de hierro y 0,32% de níquel.

15           Es evidente por lo tanto que la fracción de nafta que se recupera del tratamiento es de contenido de metales relativamente bajo y puede emplearse como combustible de bajo contenido de metal, mientras que el material sólido de la corriente de arrastre es de contenido de metales relativamente alto y es fácilmente calcinable a 300°C en una bandeja abierta.

20           Contrariamente a esto, un material de la corriente de arrastre que no se trató con la disolución de nafta y agua formaba una masa plástica que se enfriaba formando un sólido negro cuando se trataba a 300°C durante 1 hora en una bandeja abierta.

### Ejemplo III

30           Para ilustrar el hecho de que el procedimiento de esta invención puede efectuarse empleando sólo nafta sin agua adicional, 13 gramos del material de la corriente

de arrastre del Ejemplo I se trataron con 175 cc de nafta durante un período de 3 horas a 150°C, manteniéndose la disolución en un estado de agitación constante. Al cabo de este período de 3 horas se interrumpieron el calentamiento y la agitación. Después de la sedimentación del sólido negro, el líquido negro se separó por decantación. Después, la mayor parte de la nafta se separó por destilación, dando 50 gramos de un líquido negro viscoso. El análisis de este líquido mostró la presencia de 0,35% de vanadio, 0,07% de níquel y menos de 0,01% de hierro. Después de secar, se analizó también el sólido negro, que pesaba 9,2 gramos, conteniendo el sólido 12,4% de vanadio, 0,2% de hierro y 0,42% de níquel.

Como en los ejemplos anteriores, se ha mostrado que la fracción de nafta, como demostraba el líquido negro, era de contenido relativamente bajo de metales, mientras que el material sólido contiene un contenido de metales relativamente alto y es además fácilmente calcinable a 300°C.

## REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la separación de un material orgánico de bajo contenido de metales a partir de un material sólido fácilmente calcinable, que comprende someter una corriente de arrastre que resulta del refinado de un material de alimentación de crudo de alto contenido de metales a un tratamiento con nafta a una temperatura y una presión elevadas, separar después el líquido del sólido, y recuperar este último.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicha temperatura está en el intervalo de desde alrededor de 100° a alrededor de 250°C y dicha presión está en un intervalo de desde alrededor de 1 a alrededor de 50 atmósferas.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> ó 2<sup>a</sup>, en el que dichos sólidos están presentes en un intervalo de desde alrededor de 5% a alrededor de 20% del peso de dicha nafta.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, en el que dicho tratamiento de dicho material de alimentación con nafta se efectúa en presencia de agua.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, en el que dicha agua está presente en un intervalo de desde alrededor de 10% a alrededor de 40% del peso de dicha nafta.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho material de alimentación es un producto de colas de torres de destilación.

5

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho material de alimentación es residuo de petróleo crudo.

10

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho material de alimentación es crudo de destilación primaria.

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que dicho refino de dicho material de alimentación es un proceso de refino hidrogenante.

15

10ª.- Un procedimiento para la separación de material orgánico con bajo contenido de metales a partir de un material sólido fácilmente calcinable.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25. AGO. 1978.

P. L. L.  
Fernando de Elzaburri  
Por el inventor.

