



ES	11	NUMERO	A1
	21	476.239	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21-12-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
862.846	21 de diciembre de 1.977	EE. UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA EL HIDROTRATAMIENTO Y CRACKING DE UNA CORRIENTE DE HIDROCARBURO PESADO.

71 SOLICITANTE (ES)

STANDARD OIL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

Leonard Michael Quick, Albert Lloyd Hensley, Jr.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con el tratamiento catalítico de corrientes de hidrocarburos pesados que tienen asfaltenos, metales, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre. La corriente del hidrocarburo pesado se hidrot trata primeramente en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrot ratamiento adecuado que tiene propiedades específicas, para reducir el contenido en metales y convertir los asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, tras lo cual se craquea catalíticamente al menos una porción del efluente hidrot ratado.

Es muy conocido ya que diversos compuestos organometálicos y asfaltenos están presentes en crudos de petróleo y otras corrientes de hidrocarburos pesados de petróleo, tales como residuos de hidrocarburos de petróleo, corrientes de hidrocarburos derivadas de arenas impregnadas de brea y corrientes de hidrocarburos derivadas de carbones. Los metales más comunes encontrados en dichas corrientes de hidrocarburos son níquel, vanadio e hierro. Dichos metales son muy perjudiciales para diversas operaciones de refinado de petróleo, tales como hidrocraqueo, hidrodeshulfuración y craqueo catalítico. Los metales y asfaltenos causan un taponamiento intersticial del lecho catalítico y reducen la vida del catalizador. Los diversos depósitos metálicos sobre un catalizador tienden a envenenar o desactivar éste último. Además, los asfaltenos tienden a reducir la susceptibilidad de los hidrocarburos a la desulfuración. Si un catalizador, tal como un catalizador de desulfuración o un catalizador de craqueo fluidificado, se expone a una fracción hidrocarbonada que contiene metales y asfaltenos, el catalizador se llegará a desactivar rápidamente y tendrá que separarse prematuramente del reactor y reemplazarse por un nuevo catalizador.

Aunque son conocidos ya los procesos para el hidrot ratamiento de corrientes de hidrocarburos pesados, incluyendo, pero no de forma limitativa, crudos pesados, crudos reducidos y residuos de hidro-

carburos de petroleo, todavia no se conocen ampliamente los procesos cataliticos en lecho fijo para convertir dichas alimentaciones, sin una precipitaci3n apreciable de asfaltenos y sin un taponamiento tambi3n apreciable del reactor, y con una separaci3n eficaz de metales y otros contaminantes, tales como compuestos de azufre y compuestos de nitr3geno. Si bien las porciones pesadas de las corrientes de hidrocarburo podrian utilizarse como combustible de baja calidad o como fuente de materiales de tipo asfáltico, los factores políticos y econ3micos de hoy dia requieren que dicho material sea hidrotratado al objeto de eliminar peligros ambientales y obtener una proporci3n superior de productos utilizables a partir de dichas alimentaciones.

Es bien conocido que las corrientes de hidrocarburo de petroleo pueden hidrotratarse, es decir, hidrodeshulfurarse, hidrodeshnitrogenarse y/o hidrofracarse en presencia de un catalizador que comprende un componente de hidrogenaci3n y un material soporte adecuado, tal como una alúmina, una alúmina-sílice o sílice-alúmina. El componente de hidrogenaci3n comprende uno o más metales del grupo VI y/o VIII de la Tabla Periódica de Elementos, tal como la Tabla Periódica presentada en la página 628 de WEBSTER'S SEVENTH NEW COLLEGIATE DICTIONARY, G. & C. Merriam Company, Springfield, Massachusetts, U.S.A. (1.963). Han resultado ser de utilidad las combinaciones de metales como cobalto y molibdeno, níquel y molibdeno, cobalto, níquel y molibdeno y níquel y tungsteno. Por ejemplo, la Patente USA No 3.340.180 describe que las corrientes de hidrocarburos pesados que contienen azufre, materiales asfálticos y compuestos metalíferos como contaminantes, pueden hidrotratarse en presencia de un catalizador que comprende dicha combinaci3n de metales y una alúmina activada que tiene menos de 5% de su volumen de poros en forma de poros con un radio de 0 unidades Angstrom $\frac{\text{Å}}{\text{Å}}$ (0 nm) a 300 Å (30 nm) con poros con un radio superior a 100 Å (10 nm), y que tiene menos de 10% de dicho volumen de poros con poros con un radio superior a

80 Å (8 nm).

La Patente USA No. 4.016.067 describe que las corrientes de hidrocarburos pesados pueden desmetalizarse y desulfurarse en un sistema catalítico doble en el cual el primer catalizador comprende un metal del grupo VI y un metal del grupo VIII, preferiblemente molibdeno y cobalto, compuesto con un soporte de alúmina que tiene un contenido demostrable de delta y/o teta-alúmina y que tiene al menos el 60% de su volumen de poros con poros con un diámetro de aproximadamente 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm), al menos un 5% aproximadamente del volumen de poros con poros de un diámetro superior a 500 Å (50 nm), y un área superficial de hasta 110 m²/gramo aproximadamente, y en donde el segundo catalizador comprende un componente de hidrogenación similar compuesto con una base refractaria, preferiblemente alúmina, y tiene al menos el 50%, y preferiblemente al menos el 60%, de su volumen de poros constituidos por poros de un diámetro de 30 Å (3nm) a 100 Å (10 nm) y un área superficial de al menos 150 m²/gramo.

La Patente USA No 2.890.162 describe que los catalizadores que comprenden componentes catalíticos activos sobre alúmina que tienen un diámetro de poro más frecuente de 60 Å (6nm) a 400 Å (40 nm) y poros que pueden tener diámetros superiores a 1.000 Å (100 nm) son adecuados para la desulfuración, hidrocracking, hidroformación de hidrocarburos nafténicos, alquilación, reformado de naftas, isomerización de parafinas y similares, hidrogenación, deshidrogenación y diversos tipos de operaciones de hidrorefinado, e hidrocracking de residuos y otros materiales que contienen asfaltenos. Se ha sugerido que los componentes activos y promotores adecuados comprenden un metal o un compuesto catalítico de varios metales, encontrándose el molibdeno y el cromo entre 35 metales indicados.

La Patente Británica No 1.051.341 describe un proceso para la hidrodesalquilación de ciertos aromáticos, cuyo proceso emplea un

catalizador consistente en óxidos o sulfuros de un metal del grupo VI soportados sobre una alúmina, que tiene una porosidad de 0,5 ml/gramo a 1,8 ml/gramo y un área superficial de 138 a 200 m²/ gramo, debiéndose al menos el 85% de la porosidad total a poros que tienen un diámetro de 150 Å (15 nm) a 550 Å (55 nm).

Las Patentes USA Nos 3.245.919 y 3.267.025 describen procesos de conversión de hidrocarburos, tales como reformado, hidrocracking, hidrodesulfuración, isomerización, hidrogenación y deshidrogenación, que utilizan un catalizador de una cantidad catalítica de un componente metálico seleccionado de metales de los grupos VI y VIII, tales como cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, níquel, cobalto y metales del grupo del platino, sus compuestos y mezclas de los anteriores, soportados sobre gamma-alúmina obtenida por secado y calcinación de un producto de alúmina boehmita y que tiene una estructura de poros que totaliza al menos 0,5 cm³/gramo aproximadamente con poros superiores a 80 Å (8 nm) de tamaño.

La Patente USA No 3.630.888 describe el tratamiento de alimentaciones de hidrocarburos residuales en presencia de un catalizador que comprende un promotor seleccionado del grupo consistente de elementos del grupo VIB y del grupo VIII de la Tabla Periódica, óxidos de los mismos y combinaciones de los mismos, y un agente catalítico particulado de sílice, alúmina y sus combinaciones, que tiene un volumen total de poros superior a 0,40 cc/gm cuyo volumen de poro comprende microporos y canales de acceso, estando separados estos últimos intersticialmente a través de la estructura de los microporos, teniendo una primera porción de los canales de acceso un diámetro comprendido entre 100 Å (10 nm) y 1.000 Å (100 nm), aproximadamente, y cuya primera porción comprende 10 a 40% del volumen de poros, siendo el resto del volumen de poros microporos que tienen diámetros inferiores a 100 Å (10 nm), cuyo resto comprende 20 a 80% del volumen total de poros.

La Patente USA No. 3.114.701, si bien indica que en los procesos de hidrorefino los compuestos de nitrógeno se eliminan de los hidrocarburos de petróleo en presencia de varios catalizadores que comprenden generalmente óxidos de cromo y/o molibdeno junto con óxidos de hierro, cobalto y/o níquel sobre un soporte de óxido poroso, tal como alúmina o sílice-alúmina, describe un proceso de hidrodensitrificación que utiliza un catalizador conteniendo grandes concentraciones de níquel y molibdeno sobre un soporte predominantemente de alúmina, para tratar corrientes de hidrocarburos que hierven a una temperatura de 82 a 566°C.

La Patente USA No. 2.843.552 describe que un catalizador que contiene cromia en una cantidad apreciable con alúmina proporciona un catalizador de muy buena resistencia a la atrición, que puede tener óxido de molibdeno impregnado sobre el mismo y que puede utilizarse en procesos de reformado, desulfuración e isomerización.

La Patente USA No. 2.577.823 describe que la hidrodeshidrosulfuración de fracciones de hidrocarburos pesados conteniendo de 1 a 6,5% de azufre en forma de compuestos orgánicos de azufre, tal como un crudo reducido, puede efectuarse sobre un catalizador de óxidos de cromo, molibdeno y aluminio, cuyo catalizador se prepara por precipitación simultánea de los óxidos de cromo y molibdeno sobre una lechada de alúmina preformada, al pH de 6-8.

La Patente USA No. 3.265.615 describe un método para la preparación de un catalizador soportado en el cual el soporte del vehículo de elevada área superficial, tal como alúmina, se impregna con molibdato amónico y se sumerge entonces en una solución acuosa de sulfato crómico y luego el soporte tratado se seca durante la noche y a continuación se reduce por tratamiento con hidrógeno a las siguientes temperaturas secuenciales: 288°C durante media hora; 399°C durante media hora; y 510°C durante media hora. El material reducido se sulfura y se utiliza para hidrorefinar un gas-oil pesado que hierve entre 343 y 499°C.

La Patente USA No 3.956.105 describe un proceso para el hidrotreatmento de fracciones de hidrocarburos de petroleo, tales como fuel-oils residuales, cuyo proceso utiliza un catalizador que comprende un metal del grupo VIB (cromo, molibdeno, tungsteno), un metal del Grupo VIII (niquel, cobalto), y un óxido inorgánico refractario, que puede ser alúmina, sílice, circonia, toria, boria, cromia, magnesia y combinaciones de los anteriores. El catalizador se prepara mezclando en seco un compuesto metálico del grupo VIB finamente dividido, un compuesto metálico del grupo VIII y un óxido inorgánico refractario, tras lo cual se granula la mezcla y se forma una masa extruible, para proceder entonces a la extrusión y calcinación.

La Patente USA No 3.640.817 describe un procedimiento de dos etapas para el tratamiento de hidrocarburos que contienen asfaltenos. Ambos catalizadores del proceso comprenden uno o más componentes metálicos seleccionados del grupo consistente en molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, cobalto, níquel y metales del grupo del platino sobre un material soporte poroso, tal como alúmina, sílice, circonia, magnesia, titania y mezclas de las anteriores, teniendo el primer catalizador más de 50% de su volumen de macroporos caracterizados por poros que tienen un diámetro superior a 1.000 \AA (100 nm) aproximadamente y teniendo el segundo catalizador menos del 50% de su volumen de macroporos caracterizado por poros con un diámetro superior a 1.000 \AA (100 nm) aproximadamente.

La Patente USA No 3.957.622 describe un proceso de hidrogenación de dos etapas para el tratamiento de crudos conteniendo asfaltenos. La desulfuración se realiza en la primera etapa sobre un catalizador que tiene menos del 50% de su volumen de macroporos caracterizado por poros que tienen un diámetro superior a 1.000 \AA (100 nm) aproximadamente. En la segunda etapa se realiza la conversión y desulfuración aceleradas de la porción asfáltica sobre un catalizador que tiene

más del 50% de su volumen de macroporos caracterizado por poros que tienen un diámetro de poros superior a 1.000 Å (100 nm). Cada catalizador comprende uno o más componentes metálicos seleccionados del grupo consistente en molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, cobalto, níquel, metales del grupo del platino, y mezclas de los anteriores, sobre un material soporte de alúmina, sílice, circonia, magnesia, titania, boria, estroncia, hafnia, o mezclas de los anteriores.

La publicación de Patente Francesa No 2.281.972 describe la preparación de un catalizador que comprende óxidos de cobalto, molibdeno y/o níquel sobre una base de óxido de aluminio y de 3 a 15% en peso de óxido de cromo y su empleo para el refino de fracciones hidrocarbonadas, preferiblemente para la hidrodeshulfuración de fuel-oils obtenidos por destilación en vacío o de aceites residuales obtenidos por destilación atmosférica. La base puede prepararse por co-precipitación de compuestos de cromo y aluminio.

La Patente USA No 3.162.596 describe que, en un proceso integrado, un aceite hidrocarbonado residual que contiene contaminantes metálicos (níquel y vanadio) se hidrogena primeramente bien con un diluyente donador de hidrógeno o bien sobre un catalizador que contiene uno o más metales promotores de la hidrogenación soportados sobre un soporte sólido del tipo de alúmina o sílice, destilando entonces en vacío para separar una fracción pesada de gas-oil que contiene cantidades reducidas de metales de un residuo sin destilar que hierve principalmente por encima de 593°C y que contiene material asfáltico. La fracción pesada de gas-oil se craquea catalíticamente a continuación.

La Patente USA No 3.180.820 describe que un material de hidrocarburo pesado puede enriquecerse en un proceso de hidrodeshulfuración en dos zonas, en donde cada zona utiliza un catalizador sólido de hidrogenación que comprende uno o más metales de los grupos VB, VIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, pudiendo estar dicho catali

zador soportado o sin soportar. Según una modalidad preferida, la primera zona contiene un catalizador soportado en lecho fijo, lechada o lecho fluidificado. El soporte del catalizador soportado es un óxido inorgánico refractario poroso, incluyendo alúmina, sílice, circonia, magnesia, titania, toria, boria, estroncia, hafnia y complejos de dos o más óxidos, tales como sílice-alúmina, sílice-circonia, sílice-magnesia, alúmina-titania y sílice-magnesia-circonia, entre otros. Dicha Patente establece que el catalizador soportado que es adecuado para utilizarse en la invención puede tener un área superficial de 50 a 700 m²/gm, un diámetro de poros de 20 Å (2nm) a 600 Å (60 nm) aproximadamente y un volumen de poros de 0,10 a 20 ml/gm, aproximadamente.

Las Patentes USA Nos 3.977.961 y 3.985.684 describen procedimientos para la hidroconversión de crudos y residuos pesados, cuyos procesos emplean uno o dos catalizadores, cada uno de los cuales comprende un metal del grupo VIB y/o un metal del grupo VIII sobre un óxido inorgánico refractario, tal como alúmina, sílice, circonia, magnesia, boria, fosfato, titania, ceria, y toria, pudiendo comprender un metal del grupo IVA, tal como germanio, teniendo un área superficial elevada y conteniendo un volumen de poros ultra-elevado. El primer catalizador tiene al menos el 20% aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto del orden de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente, cuando el catalizador tiene un diámetro del tamaño de partícula del orden de hasta 0,051 cm, al menos el 15% aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto del orden de 150 Å (15 nm) a 250 Å (25 nm) aproximadamente, cuando el catalizador tiene un diámetro de tamaño de partícula de 0,051 a 0,102 cm aproximadamente, al menos el 15% aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto de 175 Å (17,5 nm) a 275 Å (27,5 nm) aproximadamente, cuando el catalizador tiene un diámetro del tamaño de partícula media de 0,102 a 0,32 cm aproximadamente, un área superficial de 200 a 600 m²/gm

aproximadamente y un volumen de poros de 0,8 a 3 ml/gm. El segundo catalizador tiene al menos el 55% aproximadamente de su volumen total de poros con un diámetro absoluto de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente, menos del 10% de su volumen de poros con diámetros de 50 Å (5 nm-), menos del 25% aproximadamente de su volumen total de poros con diámetros de 300 Å + (30 nm+), aproximadamente, un área superficial de 200 a 600 m²/gm aproximadamente y un volumen de poros de 0,6 a 1,5 ml/gm aproximadamente. Estas Patentes describen también que el efluente de tales procesos puede enviarse a una unidad de cracking catalítico o a una unidad de hidrocracking.

La Patente USA No 4.054.508 describe un procedimiento para la desmetalización y desulfuración de fracciones de crudos residuales, cuyo proceso utiliza dos catalizadores en tres zonas. El crudo se pone en contacto en una primera zona con una porción principal de un primer catalizador que comprende un metal del grupo VIB y un óxido metálico del grupo del hierro compuesto con un soporte de alúmina, teniendo el primer catalizador al menos el 60% de su volumen de poros con poros de un diámetro de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente y al menos el 5% aproximadamente de su volumen de poros con poros con un diámetro superior a 500 Å (50 nm), comprendiendo el segundo catalizador de la segunda zona un metal del grupo VIB y un óxido metálico del grupo del hierro compuesto con un soporte de alúmina, teniendo el segundo catalizador un área superficial de al menos 150 m²/gm y al menos el 50% de su volumen de poros con poros de diámetro del orden de 30 Å (3 nm) a 100 Å (10 nm), y a continuación en una tercera zona en una porción menor del primer catalizador.

La Patente USA No 3.168.461 describe el hidrotratamiento de un aceite hidrocarbonado que contiene metal pesado antes de la carga de dicho aceite hidrocarbonado o una fracción del mismo, a una operación de cracking catalítico en lecho fluido. Por otra parte, el catalizador

de cracking de dicha operación catalítica se somete a un tratamiento de desmetalización. Esta Patente establece que en la operación de hidrotratamiento pueden emplearse los catalizadores de hidrogenación conocidos en la técnica y que tales catalizadores contienen cantidades catalíticamente activas de un metal promotor de la hidrogenación, tal como metales que tienen números atómicos de 23 a 28 aproximadamente, los catalizadores del grupo VIII de los grupos del platino y del hierro, molibdeno, tungsteno y combinaciones de los anteriores. Adicionalmente describe que los metales se disponen frecuentemente como componentes inorgánicos, como por ejemplo, óxidos, sulfuros u otros compuestos, soportados sobre un soporte sólido ejemplificado por alúmina o sílice. La desmetalización del catalizador de cracking incluye la sulfuración, sulfatación y cloración.

Se ha encontrado ahora y desarrollado un proceso para el hidrotratamiento de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, cuyo proceso comprende (1) hidrotratar la corriente de hidrocarburo pesado en presencia de un catalizador que tiene características físicas especiales y da un componente de hidrogenación que contiene molibdeno y cromo y opcionalmente cobalto, para producir un efluente hidrotratado y (2) craquear catalíticamente al menos una porción del efluente hidrotratado.

En términos generales, y según la presente invención, se proporciona un procedimiento para el cracking de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, cuyo proceso comprende: (1) poner en contacto dicha corriente en una zona de hidrotratamiento, bajo condiciones de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrotratamiento que comprende un componente de hidrogenación a base de al menos los metales hidrogenantes molibdeno y cromo, estando

presentes dichos metales de hidrogenación en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa, de poros grandes, para reducir el contenido metálico de dicha corriente, para convertir los asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre de dicha corriente y para proporcionar una corriente de producto hidrotratado, teniendo el catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros dentro de la gama de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m²/gm aproximadamente y un diámetro medio de poro de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente; y (b) craquear catalíticamente al menos una porción de la corriente de producto hidrotratado en una zona de cracking catalítico bajo condiciones de cracking catalítico en presencia de un catalizador de cracking, para producir gasolina y destilados en rendimientos mejorados.

Según el proceso de la invención, la corriente de producto hidrotratado se mezcla con un gas-oil para formar una mezcla antes de craquearse catalíticamente en la zona de cracking catalítico y la citada mezcla se craquea catalíticamente en dicha zona de cracking catalítico.

El componente de hidrogenación del catalizador del hidrotratamiento puede comprender además una pequeña cantidad de cobalto metálico de hidrogenación.

El catalizador de hidrotratamiento que se utiliza en el proceso en el proceso de esta invención, puede tener de 0 a 10% aproximadamente de su volumen de poros con poros de un diámetro inferior a 50 Å (5 nm), de 30 a 60% aproximadamente de su volumen de poros con poros con un diámetro de 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm) aproximadamente, de 10 a 50% aproximadamente de su volumen de poros con poros con diámetros de 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente y de 0 a 10% aproximadamente de su volumen de poros con poros con un diámetro superior a

150 Å (15 nm).

5 El procedimiento de la presente invención comprende además poner en contacto la corriente de hidrocarburo pesado, en una zona de desmetalización, bajo condiciones desmetalizantes y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de desmetalización antes de poner en contacto dicha corriente en la zona de hidrotratamiento con el citado catalizador de hidrotratamiento.

10 El dibujo adjunto es un diagrama de flujos simplificado de una modalidad preferida del proceso de esta invención.

15 La presente invención está relacionada con un nuevo procedimiento para el cracking de alimentaciones de hidrocarburos pesados. Dichas alimentaciones contendrán asfaltenos, metales, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre. Debe entenderse que las alimentaciones que han de ser tratadas por el proceso de esta invención contendrán des
15 de una pequeña cantidad de níquel y vanadio, por ejemplo menos de 40 ppm, hasta más de 1.000 ppm de níquel y vanadio (una cantidad total combinada de níquel y vanadio) y hasta 25% en peso aproximadamente de asfaltenos. Si la alimentación contiene una cantidad combinada de níquel y vanadio que es demasiado grande o una cantidad de asfaltenos que es excepcionalmente grande, la alimentación puede someterse a un tratamiento preliminar para reducir la cantidad excesiva del contaminante particular. Dicho tratamiento preliminar comprenderá un tratamiento de hidrogenación adecuado para la separación de metales de la alimentación y/o
20 conversión de asfaltenos en la alimentación para reducir los contaminantes a niveles satisfactorios, empleando dicho tratamiento cualquier catalizador adecuado relativamente barato. Los contaminantes antes citados afectarán de forma perjudicial al ulterior procesado de dichas alimentaciones, en el caso de que no se disminuya su cantidad a niveles
25 aceptables.

30 Las alimentaciones típicas que pueden ser tratadas satis-

factoriamente por el proceso de esta invención, contendrán frecuentemente una cantidad sustancial de componentes que hierven apreciablemente por encima de 538°C. Ejemplos de alimentaciones típicas son crudos, crudos de destilación primaria, residuos de hidrocarburos de petróleo, 5 residuos atmosféricos y de vacío, aceites obtenidos de arenas impregnadas de brea y residuos derivados de aceite de arena de alquitrán y corrientes hidrocarbonadas derivadas de carbón. Dichas corrientes hidrocarbonadas contienen contaminantes organometálicos que crean efectos perjudiciales en varios procesos de refinado que utilizan catalizadores 10 en la conversión de la corriente hidrocarbonada particular a tratar. Los contaminantes metálicos que han resultado estar presentes en dichas alimentaciones incluyen, pero no de forma limitativa, hierro, vanadio y níquel.

El níquel está presente en forma de compuestos organometálicos solubles en la mayoría de los crudos y fracciones residuales. 15 La presencia de complejos de níquel-porfirina y otros complejos organometálicos de níquel causan serias dificultades en el refinado y utilización de las fracciones de hidrocarburos pesados, incluso si la concentración de tales complejos es relativamente pequeña. Es sabido que un catalizador de cracking se deteriora rápidamente y su selectividad cambia cuando está en presencia de una cantidad apreciable de los compuestos de níquel organometálicos. Una cantidad apreciable de tales compuestos de níquel organometálicos en las alimentaciones que han de ser hidrotratadas o hidrocraqueadas afecta de forma perjudicial a dichos procesos. El catalizador llega a desactivarse produciendo atascos o aumentando la caída de presión en el reactor de lecho fijo como resultado de 20 la deposición de los compuestos de níquel en los intersticios entre las partículas catalíticas.

Los compuestos que contienen hierro y los compuestos que 30 contienen vanadio están presentes en prácticamente todos los crudos aso-

ciados con la porción asfálticos y/o asfálténica de alto contenido en carbono Conradson del crudo. Desde luego, dichos metales están concentrados en las colas residuales, cuando un crudo se destila para separar aquellas fracciones que hierven por debajo de 232-316°C aproximadamente. Si dicho residuo se trata por procesos adicionales, la presencia de tales metales afecta de modo adverso al catalizador en dichos procesos. Deberá indicarse que los compuestos que contienen níquel afectan perjudicialmente a los catalizadores de cracking en un mayor grado que a los compuestos que contienen hierro. Si se utiliza como combustible un aceite que contiene dichos metales, los metales causarán un pobre rendimiento de fuel-oil en los hornos industriales, puesto que producirán la corrosión de las superficies metálicas de los hornos.

Si bien los contaminantes metálicos, tales como vanadio, níquel e hierro, están presentes frecuentemente en diversas corrientes de hidrocarburos en cantidades bastante pequeñas, con frecuencia se encuentran en concentraciones superiores a 40-50 ppm en peso, frecuentemente en exceso a 1.000 ppm. Desde luego, en una corriente hidrocarbonada particular están presentes también otros metales. Dichos metales están presentes como óxidos o sulfuros del metal particular, o están presentes como una sal soluble del metal particular, o bien están presentes como compuestos organometálicos de alto peso molecular, incluyendo naftenatos metálicos y porfirinas metálicas y sus derivados.

En términos amplios, y según el proceso de esta invención, se proporciona un procedimiento para el cracking de una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, cuyo proceso comprende: (a) poner en contacto dicha corriente en una zona de hidrotratamiento, bajo condiciones de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de hidrotratamiento que comprende un componente de hidrogenación a base de al menos los metales de hidrogenación molibdeno y cromo, es-

tando presentes dichos metales de hidrogenación en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa, de grandes poros, para reducir el contenido en metales de dicha corriente, para convertir los asfaltenos y compuestos de azufre de la corriente y para proporcionar una corriente de producto hidrotratado, teniendo dicho catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gramo aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m²/gramo aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente; y (b) craquear catalíticamente al menos una porción de la corriente de producto hidrotratado en una zona de cracking catalítico bajo condiciones de cracking catalítico y en presencia de un catalizador de cracking, para producir gasolina y destilados en rendimientos mejorados.

Debe entenderse que, tal y como aquí se utilizan, todos los valores indicados para el area superficial deberán ser aquellos obtenidos por el método de adsorción de nitrógeno BET; todos los valores indicados para el volumen de poros deberán ser aquellos obtenidos por adsorción de nitrógeno; y todos los valores indicados para el diámetro medio de poros deberán ser aquellos calculados por medio de la expresión:

$$A.P.D. = \frac{4 \times P.V. \times 10^4}{S.A.}$$

en donde A.P.D. = diámetro medio de poros en Å,

P.V. = volumen de poros en cc/gm, y

S.A. = area superficial en m²/gm.

Adicionalmente, las distribuciones del tamaño de poros son las obtenidas mediante un instrumento Digisorb 2500 mediante el empleo de técnicas de desorción de nitrógeno.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la citada porción de corriente de producto hidrotratado o la corriente de producto

hidrotratado se mezcla con un gas-oil para formar una mezcla antes de
craquearse catalíticamente en la zona de cracking catalítico y dicha
mezcla se craquea catalíticamente en la zona de cracking catalítico.
Consecuentemente, otra modalidad del proceso de esta invención consis-
5 te en un proceso para el cracking de una corriente de hidrocarburo pe-
sado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y com-
puestos de azufre, cuyo proceso comprende: (a) poner en contacto dicha
corriente en una zona de hidrotratamiento, bajo condiciones de hidro-
tratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de hidrotra-
10 tamiento que comprende un componente de hidrogenación a base de al me-
nos los metales de hidrogenación molibdeno y cromo, estando presentes
los metales de hidrogenación en forma elemental, como óxidos, como sul-
furos o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina
catalíticamente activa de grandes poros, para reducir el contenido me-
15 tálico de dicha corriente, para convertir los asfaltenos, compuestos de
nitrógeno y compuestos de azufre de dicha corriente y para proporcionar
una corriente de producto hidrotratado, teniendo el catalizador de hi-
drotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente,
un área superficial de 150 a 300 m²/gm aproximadamente y un diámetro me-
20 dio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente; (b) com-
binar al menos una porción de la citada corriente de producto hidrotra-
tado con un gas-oil para formar una mezcla; y (c) craquear catalítica-
mente dicha mezcla en una zona de cracking catalítico bajo condiciones
de cracking catalítico y en presencia de un catalizador de cracking,
25 para producir gasolina y destilados en rendimientos mejorados.

Por otra parte, el componente de hidrogenación del cata-
lizador de hidrotratamiento puede comprender además una pequeña canti-
dad de cobalto. En dicho caso, se proporciona otra modalidad del proce-
so de esta invención, la cual comprende: (a) poner en contacto una co-
30 rriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, com-

puestos de nitrógeno y compuestos de azufre, en una zona de hidrotratamiento, bajo condiciones de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de hidrotratamiento que comprende un componente de hidrogenación a base de los metales hidrogenantes molibdeno y cromo y una pequeña cantidad del metal hidrogenante cobalto, estando presentes dichos metales hidrogenantes en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa, de grandes poros, para reducir el contenido en metales de dicha corriente, para convertir los asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre de dicha corriente y para proporcionar una corriente de producto hidrotratado, teniendo el catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m²/gm, aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente; y (b) craquear catalíticamente al menos una porción de la corriente de producto hidrotratado en una zona de cracking catalítico, bajo condiciones de cracking catalítico y en presencia de un catalizador de cracking, para producir gasolina y destilados en rendimientos mejorados.

Según otra modalidad más del procedimiento, éste comprende: (a) poner en contacto una corriente de hidrocarburo pesado que contiene metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, en una zona de desmetalización y bajo condiciones de desmetalización y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de desmetalización para obtener una corriente de producto desmetalizado, (b) poner en contacto la corriente de producto desmetalizado en una zona de hidrotratamiento bajo condiciones de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de hidrotratamiento que comprende un componente de hidrogenación a base de al menos los metales hidrogenantes molibdeno y cromo, estando presentes los metales hidrogenantes en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los mismos, dispuestos sobre

una alúmina catalíticamente activa de grandes poros, para reducir el contenido en metales del producto desmetalizado, para convertir los asfaltenos y compuestos de azufre de la corriente de producto desmetalizado y para proporcionar una corriente de producto hidrotratado, teniendo dicho catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m²/gm aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente; y (c) craquear catalíticamente al menos una porción de la corriente de producto hidrotratado en una zona de cracking catalítico bajo condiciones de cracking catalítico y en presencia de un catalizador de cracking, para producir gasolina y destilados en rendimientos mejorados.

Consecuentemente, esta modalidad del proceso de la invención es un proceso que comprende además la puesta en contacto de la corriente de hidrocarburo pesado, en una zona de desmetalización, bajo condiciones desmetalizantes y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de desmetalización antes de poner en contacto dicha corriente en la zona de hidrotratamiento con el catalizador de hidrotratamiento.

En esta modalidad del proceso de la invención puede emplearse cualquier catalizador de desmetalización típico. Un catalizador de desmetalización típico comprende un componente de hidrogenación a base de un metal del grupo VIB de la Tabla Periódica de Elementos y/o un metal del grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos sobre un óxido inorgánico refractario, poroso, tal como alúmina de grandes poros, sílice o mezclas de las anteriores. Dicho catalizador tendrá un volumen de poros de 0,5 a 3 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 500 m²/gm aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente. La Tabla Periódica de Elementos antes indicada es la encontrada en la página 628 de WEBSTER'S SEVENTH NEW COLLEGIATE DICTIONARY, G. & C. Merriam Company, Springfield, Massachu-

setts, U.S.A. (1965).

Aunque la modalidad anterior del proceso de esta invención, en donde la corriente de hidrocarburo pesado se pone en contacto con un catalizador desmetalizante antes de ponerse en contacto con el catalizador de hidrotratamiento, utiliza un catalizador de hidrotratamiento a base de un componente de hidrogenación de al menos los metales hidrogenantes molibdeno y cromo, debe entenderse que en dicha modalidad puede disponerse también, pudiéndose utilizar ventajosamente, de un catalizador de hidrotratamiento que tiene un componente hidrogenante que comprende además una pequeña cantidad de cobalto.

En el proceso de la presente invención, el catalizador de hidrotratamiento proporciona una buena separación de metales, una buena actividad desulfurante, una buena conversión de asfaltenos y una buena conversión de material (538°C.+) a material (538°C.-). El componente de hidrogenación de este catalizador de hidrotratamiento comprende al menos los metales hidrogenantes molibdeno y cromo. El componente hidrogenante puede comprender además una pequeña cantidad de cobalto. Los metales están presentes en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores. El molibdeno está presente en una cantidad de 5 a 15% en peso aproximadamente, calculado como MoO_3 y basado en el peso total de catalizador. El cromo está presente en una cantidad de 5 a 20% en peso aproximadamente, calculado como Cr_2O_3 y basado en el peso total de catalizador. Cuando el componente de hidrogenación comprende también cobalto, éste está presente en una cantidad de 0,1 a 5% en peso aproximadamente, calculado como CoO y basado en el peso total de catalizador. Preferiblemente, el cobalto, en caso de que se utilice, está presente en una cantidad de 1 a 3% en peso aproximadamente, calculado como CoO y basado en el peso total de catalizador; el molibdeno está presente en una cantidad de 7 a 13% en peso aproximadamente, calculado como MoO_3 y basado en el peso total de catalizador y el

cromo está presente en una cantidad de 6 a 15% en peso aproximadamente, calculado Cr_2O_3 y basado en el peso total de catalizador.

5 Se utilizan alúminas adecuadas, catalíticamente activas, de grandes poros, en el catalizador que se emplea en el proceso de esta invención. Un ejemplo típico de dicha alúmina es alúmina Aero-100, fabricada por American Cyanamid Company. La alúmina deberá tener un volumen de poros superior a 0,4 cc/gm, un área superficial superior a 150 m^2/gm y un diámetro medio de poros superior a 100 Å (10 nm).

10 Normalmente, la composición catalítica que se utiliza en el proceso de la invención puede prepararse impregnando diversos metales sobre la alúmina catalíticamente activa, de grandes poros, adecuada. Dicha impregnación puede efectuarse con una o más soluciones de compuestos térmicamente descomponibles de los metales adecuados. La impregnación puede ser una co-impregnación cuando se utiliza una sola solución de los metales. Alternativamente, la impregnación puede efectuarse por impregnación secuencial de los diversos metales a partir de dos o más soluciones de los compuestos térmicamente descomponibles de los metales adecuados. El soporte impregnado se seca a una temperatura de al menos 121°C durante un periodo de por lo menos 1 hora y se calcina en aire a una temperatura de al menos 538°C durante un periodo de tiempo de como mínimo 2 horas. Preferiblemente, el catalizador que se utiliza en el proceso de esta invención se prepara calcinando primeramente pseudo-boehmita en aire estático a una temperatura de 427 a 760°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo de media hora a 2 horas aproximadamente, para producir una gamma-alúmina. Esta gamma-alúmina se impregna ulteriormente con la solución o soluciones acuosas que contienen las sales térmicamente descomponibles de molibdeno, cromo y, si se utiliza, cobalto. El catalizador acabado que se emplea en el proceso de esta invención posee un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m^2/gm aproximadamente y

15

20

25

30

un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente. Preferiblemente, el catalizador posee un volumen de poros de 0,5 a 0,7 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 250 m²/gm aproximadamente y un diámetro medio de poros de 110 Å (11 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente.

El catalizador usado en el proceso de esta invención deberá tener de 0 a 10% aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros inferiores a 50 Å (5 nm), de 30 a 80% aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros de 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm), de 10 a 50% aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros de 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm) aproximadamente y de 0 a 10% aproximadamente de su volumen de poros con poros de diámetros superiores a 150 Å (15 nm).

El proceso de esta invención es particularmente útil para craquear corrientes de hidrocarburos pesados tales como residuos de petróleo, tanto residuos atmosféricos como residuos en vacío, aceites de arenas impregnadas con brea, residuos de arenas impregnadas con brea y líquidos obtenidos de carbón. Si la cantidad de níquel y vanadio es excesiva o si la concentración de asfaltenos es demasiado grande, se utiliza preferiblemente una modalidad del proceso de la invención que emplea un catalizador de desmetalización antes del catalizador del hidrotratamiento. El catalizador de desmetalización reduce la cantidad o cantidades excesivas de los contaminantes a niveles más tolerables antes de que la alimentación se ponga en contacto con el catalizador de hidrotratamiento en el proceso de la invención.

En el procedimiento de la invención, las condiciones operativas para el hidrotratamiento de las corrientes de hidrocarburos pesados, tales como residuos de hidrocarburos de petróleo y similares, comprenden una presión parcial de hidrógeno de 6,9 a 20,7 MPa aproximadamente, una temperatura media del lecho catalítico de 371 a 438°C aproxima-

madamente, una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) de 0,1 a 3 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 356 a 2.672 m³/m³. Preferiblemente, las condiciones operativas comprenden una presión parcial de hidrógeno de 8,3 a 13,8 MPa; una temperatura media del lecho catalítico de 388 a 432°C aproximadamente; una LHSV de 0,4 a 1 volumen aproximadamente de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador; y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 891 a 1.781 m³/m³ aproximadamente.

El procedimiento de esta invención comprende craquear catalíticamente al menos una porción de la primera corriente de producto. El cracking catalítico se efectúa adecuadamente en una unidad de cracking catalítico convencional o de residuos. Una unidad de cracking catalítico en lecho fluidificado constituye un ejemplo de dicha unidad, la cual comprende la zona de cracking catalítico del proceso de la invención.

Puede usarse cualquier catalizador de cracking convencional en la zona de cracking catalítico del proceso de esta invención. Ejemplos de catalizadores de cracking son los compuestos de sílice-magnesia y los de sílice-alúmina, conteniendo estos últimos de 10 a 60% en peso aproximadamente de alúmina. El catalizador puede comprender también un material de alúminosilicato cristalino finamente dividido, suspendido en una matriz de un material amorfo, tal como un catalizador de cracking a base de sílice-alúmina. En dicho catalizador pueden emplearse ambos materiales de alúminosilicato cristalinos, naturales y sintéticos. Ejemplos típicos son faujasita, y materiales de alúminosilicato cristalinos, de grandes poros, de tipo X y de tipo Y. Dichos materiales de alúminosilicato cristalinos, de grandes poros, tienen un diámetro de poros de 8 Å (0,8 nm) a 15 Å (1,5 nm) aproximadamente. En algunos casos, los materiales de alúminosilicato cristalinos, de grandes poros, han sido

intercambiados cationicamente con uno o más metales, tales como uno o más metales de tierras raras o metales polivalentes.

El cracking catalítico se efectua normalmente a una temperatura de 399 a 566°C aproximadamente, a una presión comprendida entre la atmosférica y 172 kPa aproximadamente y una relación de catalizador a aceite de 3 a 20 aproximadamente. El catalizador puede existir como un lecho fluidificado o como un lecho móvil.

Sobre el catalizador de cracking se acumula rápidamente coque durante la operación de cracking. Por tanto una porción del catalizador se extrae continuamente de la zona de reacción y se pasa a una zona de regeneración en donde los depósitos carbonaceos sobre el catalizador son quemados del mismo mediante contacto con un gas que contiene oxígeno antes de reciclar el catalizador a la zona de reacción de cracking.

El regenerador funciona, en general, a una temperatura de 510 a 816°C aproximadamente y a una presión comprendida entre la atmosférica y 241 kPa aproximadamente. El gas conteniendo oxígeno puede ser aire o puede ser una mezcla de un gas inerte, tal como gas de chimenea o nitrógeno, mezclado con aproximadamente 2 a 5 volúmenes por ciento de oxígeno, basado en el peso total del gas de regeneración. El catalizador regenerado se extrae continuamente del regenerador y se devuelve a la zona de reacción. Se mantiene una regeneración típica para proporcionar un contenido en carbono inferior a 0,5% en peso, con preferencia inferior a 0,1% en peso de carbono, basado en el peso total de catalizador.

Una modalidad preferida del proceso de esta invención se ofrece en la figura adjunta, la cual es un diagrama de flujos simplificado que no muestra las diversas piezas del equipo auxiliar, tales como bombas, compresores, intercambiadores de calor y válvulas. Puesto que cualquier experto en esta materia establecería fácilmente la necesidad y situación de dicho equipo auxiliar, su omisión es adecuada y facilita la simplificación de la figura. Este esquema de proceso se presenta

solamente con fines ilustrativos y no ha de ser considerado como limitativo del alcance de la presente invención.

Con referencia a la figura, un residuo de vacío ligero de Arabia, conteniendo aproximadamente 4% en peso de azufre, menos de 0,5% en peso de nitrógeno y menos de 100 ppm de níquel y vanadio, se extrae de la fuente 10 a través de la línea 11 al interior de la bomba 12, bombeándose desde aquí a través de la línea 13. Una corriente de gas de reciclaje conteniendo hidrógeno, que más adelante se detalla, se pasa desde la línea 14 a la línea 13 para mezclarse con la corriente de alimentación de hidrocarburo para formar una corriente mixta de hidrógeno-hidrocarburo. Esta corriente mixta se pasa entonces desde la línea 13 al horno 15 en donde se calienta a una temperatura de 404 a 416°C aproximadamente. La corriente calentada se pasa entonces a través de la línea 16 a la zona de reacción 17.

La zona de reacción 17 comprende uno o más reactores, cada uno de los cuales contiene uno o más lechos fijos de catalizador. El catalizador comprende un componente de hidrogenación a base de 10% en peso de molibdeno, calculado como MoO_3 y basado en el peso total de catalizador, y 10% en peso de cromo, calculado como Cr_2O_3 y basado en el peso total de catalizador, sobre una alúmina catalíticamente activa de grandes poros. El molibdeno y el cromo están presentes en forma elemental o bien como óxidos de los metales o como sulfuros de los metales, o bien como mezclas de los anteriores. El catalizador tiene un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gm aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m^2/gm aproximadamente, un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm) aproximadamente y una distribución del tamaño de poros en donde de 0 a 10% aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poros inferiores a 50 Å (5 nm), de 30 a 80% aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poro de 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm) aproximadamente, de 10 a 50% aproximadamente del volumen

de poros tiene diámetros de poro de 100 \AA (10 nm) a 150 \AA (15 nm) aproximadamente y de 0 a 10% aproximadamente del volumen de poros tiene diámetros de poros superiores a 150 \AA (15 nm).

Opcionalmente, el catalizador puede tener un componente de hidrogenación que comprende además de 0,1 a 5% en peso aproximadamente de cobalto, calculado como CoO y basado en el peso total de catalizador, con preferencia de 1 a 3% en peso aproximadamente de cobalto.

Las condiciones operativas empleadas en este esquema comprenden una presión parcial de hidrógeno de 8,3 a 11 MPa aproximadamente, una temperatura media del lecho catalítico de 404 a 416°C aproximadamente, una LHSV de 0,4 a 0,8 volúmenes de hidrógeno por hora por volumen de catalizador aproximadamente y una velocidad de reciclo de hidrógeno de 891 a $1.425 \text{ m}^3/\text{m}^3$ aproximadamente.

El efluente de la zona de reacción 17 se pasa a través de la línea 18 al separador gas-líquido 19, de alta presión y alta temperatura, que funciona a una presión de reactor y a una temperatura de 404 a 416°C aproximadamente. En el separador 19, el gas que contiene hidrógeno se separa del efluente líquido. El gas que contiene hidrógeno se pasa desde el separador 19 a través de la línea 20. Se enfría y se pasa al separador de hidrocarburo ligero 21, en donde los hidrocarburos ligeros se separan del gas que contiene hidrógeno y se extrae a través de la línea 22. El gas que contiene hidrógeno se pasa al lavador 24 en donde se separa el sulfuro de hidrógeno del gas. El sulfuro de hidrógeno se separa del sistema por la línea 25. El gas conteniendo hidrógeno lavado se pasa entonces a través de la línea 14, en donde se puede unir para preparar hidrógeno de reposición, si es necesario, por la línea 26. La corriente gaseosa conteniendo hidrógeno se añade entonces a la corriente de alimentación de hidrocarburo en la línea 13 como anteriormente se ha descrito.

La porción líquida del efluente se pasa desde el separador-

gas-líquido 19, de alta presión y alta temperatura, por la línea 27, al tambor de vaporización a alta temperatura 28. En el tambor de vaporización 28, la presión se reduce a la presión atmosférica y la temperatura del material es de 371 a 427°C aproximadamente. En el tambor de vaporización 28, los hidrocarburos ligeros que no solo contienen nafta sino también destilados que hierven a una temperatura de 288 a 316°C, tales como fuel-oils, se vaporizan del resto del producto y se separan del sistema por la línea 19. Dichos hidrocarburos ligeros, que comprenden aproximadamente 1 a 4% en peso de material C₄, 2 a 5% en peso de nafta (material C₅-a-182°C), y 10 a 15% en peso aproximadamente de material (182°C-343°C), basado en la alimentación de hidrocarburo, pueden separarse en sus diversos componentes y enviarse a su almacenamiento o a otras unidades de procesado.

El material pesado que se ha separado de los hidrocarburos ligeros, es decir, material que hierve a una temperatura por encima de 316°C aproximadamente, presente en una cantidad de 60 a 90% en peso aproximadamente basado en la alimentación de hidrocarburo, se separa del tambor de vaporización 25 por la línea 30. Al menos una porción de este material pesado se utiliza como alimentación para una unidad fluida de cracking catalítico que se identifica a continuación como alimentación al craqueador catalítico. Dicho material líquido contiene aproximadamente de 0,6 a 1,2% en peso de azufre, de 1 a 3% en peso de asfaltenos y de 5 a 15 ppm aproximadamente de níquel y vanadio. Por otra parte, se convierte más del 50% del material (538°C+) a material (538°C-).

La alimentación al craqueador catalítico se pasa desde la línea 30 a través de la línea 31. En la línea 31, se mezcla con gas-oil obtenido del crudo a partir del cual se obtiene del residuo de vacío ligero de Arabia en la fuente 10. El gas-oil se introduce en la línea 31 por la línea 32. La mezcla resultante, aproximadamente 70% de gas-oil y 30% de producto hidrotratado, se pasa por la línea 31 a la zona de cracking

catalítico 33, que comprende una unidad fluidificada convencional de cracking catalítico. De la zona de cracking catalítico 30 se extraen los siguientes productos de utilidad: 50 a 70 volúmenes por ciento de material de la gama de ebullición de las gasolinas por la línea 34; 20 a 40 volúmenes por ciento de destilados por la línea 35; y 0 a 20 volúmenes por ciento de destilados pesados por la línea 36.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para facilitar el entendimiento de la presente invención y han de ser considerados únicamente con fines ilustrativos y no como limitativos del alcance de la invención.

EJEMPLO 1

En los ensayos descritos a continuación en los Ejemplos 2, 3 y 4 se utilizan dos catalizadores.

El primero de estos dos catalizadores, identificado a continuación como catalizador A, es un catalizador de la entidad solicitante de esta solicitud que comprende aproximadamente 1% en peso de NiO depositado sobre un óxido refractario de grandes poros y que tiene un volumen de poros de 0,99 cc/gm, un área superficial de $243 \text{ m}^2/\text{gm}$ y un diámetro medio de poro de 162 \AA (16,2 nm). Este catalizador se utiliza como catalizador de desmetalización.

El segundo catalizador, identificado como catalizador B, se prepara para que contenga 1,1% en peso de CoO, 8,2% en peso de MoO₃ y 8,2% en peso de Cr₂O₃, basado en el peso total de catalizador, sobre una alúmina catalíticamente activa de grandes poros. Una muestra de 63,8 gm de alúmina Aero-100, obtenida de American Cyanamid Company, se impregna con una solución que contiene dicromato amónico y molibdato amónico. La alúmina Aero-100 se encuentra en forma de un material de 1,17 a 0,83 mm y había sido previamente calcinada a una temperatura de 649°C en aire durante un periodo de 2 horas.

La solución utilizada para la impregnación se prepara di-

solviendo 10,6 gm de dicromato amónico y 8,3 gm de molibdato amónico en 80 ml de agua destilada. La alúmina a impregnar se añade a la solución y la mezcla resultante se deja reposar durante la noche.

5 La alúmina impregnada se seca a continuación bajo una lámpara de calor en aire estático durante la noche, para separar el exceso de agua. El material seco se calcina entonces en aire estático a una temperatura de 538°C durante un periodo de dos horas.

10 La mitad del material calcinado se impregna con una solución de nitrato de cobalto. Esta solución se prepara disolviendo 1,2 gm de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 40 ml de agua destilada. La mezcla de material calcinado y solución se deja reposar durante la noche.

15 El material se seca entonces bajo una lámpara de calor en aire estático durante un periodo de 2 horas aproximadamente. El material seco se calcina en aire estático a una temperatura de 538°C durante un periodo de 2 horas. El catalizador acabado, catalizador B es una modalidad preferida del catalizador que se utiliza en el proceso de esta invención. Sus propiedades se ofrecen a continuación en la Tabla I.

TABLA I
PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

CATALIZADOR	B
COMPONENTE DE	
HIDROGENACION, % EN PESO	
CoO	1,1
Cr ₂ O ₃	8,2
MoO ₃	8,2
PROPIEDADES FISICAS	
AREA SUPERFICIAL, m ² /gm	176
VOLUMEN DE POROS, cc/gm	0,55
DIAMETRO MEDIO DE POROS, Å	125
nm	12,5
% DE VOLUMEN DE POROS EN:	
0-50 Å (0-5 nm) POROS	3,9
50-100 Å (5-10 nm) POROS	68,3
100-150 Å (10-15 nm) POROS	28,9
150-200 Å (15-20 nm) POROS	0,3
200-300 Å (20-30 nm) POROS	0,3
300-400 Å (30-40 nm) POROS	0,1
400-600 Å (40-60 nm) POROS	0,2
DENSIDAD APARENTE, gm/cc	0,83

EJEMPLO 2

Los catalizadores A y B se utilizan para tratar un residuo atmosférico Gach Saran, identificado a continuación como alimentación A, y cuyas propiedades se ofrecen en la siguiente Tabla II. Este ensayo es identificado a continuación como ensayo número 1.

TABLA II

PROPIEDADES DE LA ALIMENTACION

Alimentación	A	B	C
Carbono, % en peso	85,48	84,91	82,16
Hidrógeno, % en peso	11,44	10,61	9,50
H/C (atómica)		1,499	
Nitrógeno, % en peso	0,46	0,34	0,70
Azufre, % en peso	2,41	4,07	6,91
Niquel, ppm	60	17,5	152
Vanadio	159	51,1	407
(538°C.-)fracción		13,6	0
Carbono Ramsbottom, % en peso		15,2	20,0
Densidad, gAPI	17,0	8,8	1,5
Asfaltenos, % en peso		8,0	19,0
Aceites, % en peso		39,2	
Resinas, % en peso		52,8	
Resinas/asfaltenos		6,6	
Residuo carbonaceo	9,0		
Punto de fluidez crítica	+80°F. (+27°C.)		
Viscosidad, Cs	133,2		
a 150°C	133,2		
a 210°C	32,1		

El ensayo número 1 se efectua en una unidad de ensayo de escala bancada que tiene controles automáticos para la presión, flujo de reactante y temperatura. El reactor consiste en un tubo de paredes fuertes de acero inoxidable, con un diámetro interior de 0,95 cm. A través del centro del reactor se extiende un termopozo con un diámetro exterior de 0,32 cm. El reactor se calienta mediante un bloque de acero eléctricamente calentado. La alimentación de hidrocarburo se alimenta a la unidad mediante una bomba Ruska, una bomba de tipo desplazamiento positivo.

Los catalizadores se cargan al reactor como sigue: Una capa de 25,4 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm se introduce primeramente en el reactor. Encima de esta capa de soporte, se colocan 9,5 gm (11,5 cc) de catalizador B y encima de este último se colocan 4 gm (11,5 cc) de catalizador A. Estos dos lechos de catalizador ocupan 30,5 cm de longitud del reactor. Encima del lecho del catalizador A se coloca una capa de 15,2 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm. El catalizador se situa en el espacio anular entre el termopozo y la

pared interna del reactor cuyo diámetro interior es de 0,95 cm.

Antes de su empleo, los catalizadores se calcinan en aire tranquilo a una temperatura de 538°C durante 1 hora. A continuación se enfrían en un desecador y se cargan en el reactor adecuado.

5 Los catalizadores se someten entonces al siguiente pretratamiento. El reactor se coloca en el bloque reactor a una temperatura de 149°C. Se pasa sobre el catalizador una mezcla gaseosa que contiene 8 moles por ciento de sulfuro de hidrógeno en hidrógeno a una velocidad de 28,3 l/hora y a una presión de 3,5 MPa, bajo una temperatura
10 de unos 149°C. Después de 10 a 15 minutos de dicho tratamiento, la temperatura del bloque se eleva a 204°C. Después de haber transcurrido al menos 1 hora más y después de haberse pasado al menos 28,3 litros de mezcla gaseosa a través del sistema, la temperatura del bloque se eleva a 371°C.

15 A continuación, la mezcla gaseosa se pasa a través del lecho catalítico durante el menos 1 hora más y en una cantidad de por lo menos 28,3 litros. En este momento, la mezcla gaseosa se interrumpe, se introduce hidrógeno en la unidad a una presión de 8,4 MPa, se establece el flujo de hidrógeno a una velocidad de 17 l/hora y la temperatura
20 se aumenta para proporcionar una temperatura media en el lecho catalítico de 404°C. A continuación, se establece el flujo de hidrocarburo a una velocidad que proporcione una LHSV de 0,4 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador. El efluente de la zona de reacción se recoge en un recipiente de producto líquido, mientras que el
25 hidrógeno y el gas que se forman se pasan a través de una válvula de control de presión y a continuación a través de un aparato de ensayo húmedo hacia una ventilación adecuada.

Después de un periodo de 2 días, la temperatura media del lecho catalítico se aumenta a 416°C.

30 Una vez que el ensayo fue establecido con un determina-

do juego de condiciones, se lleva a cabo un balance de materiales en un periodo de 16 a 18 horas. Los hidrocarburos ligeros se separan del gas desprendido mediante una serie de trampas frias durante el periodo de balance de materiales. Al final del periodo, los hidrocarburos ligeros atrapados se expanden y se miden volumétricamente, analizándose por cromatografía gaseosa. Los productos líquidos son pesados y analizados con respecto a carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno, níquel, vanadio, residuo carbonaceo y distribución del punto de ebullición. Los consumos de hidrógeno se calculan en base a un balance de carbono de la alimentación y producto.

En este ensayo número 1, la velocidad de alimentación es de 9,3 cc/hora, cuya velocidad proporciona, para cada catalizador, un valor LHSV de 0,8 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador y un valor LHSV global de 0,4 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador. El reactor se opera isotérmicamente con ambos lechos catalíticos a una temperatura media de 416°C. La presión total de hidrógeno se mantiene en 8,3 MPa con una velocidad de flujo de hidrógeno de 1.425 m³/m³ de aceite aproximadamente. Las propiedades del producto obtenido durante el quinto día se ofrecen en la siguiente Tabla III.

La calidad del producto es tal que la fracción (316°C.+) podría utilizarse como alimentación para el cracking catalítico.

TABLA III
PROPIEDADES DEL PRODUCTO

Ensayo No.	1
Densidad, ρ_{API}	25,3
Densidad a 15°C., gm/cc	0,9019
Carbono, % en peso	86,87
Hidrógeno, % en peso	12,13
Azufre, % en peso	0,43
Nitrógeno, % en peso	
Residuo carbono, % en peso	3,46
Niquel, ppm	7
Vanadio, ppm	2
Rendimiento C_4 , % en peso	2,07
 Destilación simulada del producto líquido	
IBP-182°C., % en peso	5,0
182°C-343°C, % en peso	24,0
343°C-538°C, % en peso	49,5
538°C., % en peso	21,5
 Consumo de hidrógeno	
$\frac{m^3}{m^3}$ A líquido	57
A C_1-C_4	22
A H_2S y NH_3	<u>15</u>
Total	94
 Recuperación, % en peso	 101,3

EJEMPLO 3

Se emplea el catalizador B para tratar un residuo de vacío ligero de Arabia, identificado a continuación como alimentación B, y cuyas propiedades se han ofrecido anteriormente en la Tabla II. Este ensayo se identifica a continuación como ensayo número 2.

El ensayo número 2 se efectúa en una unidad similar a la descrita en el Ejemplo 2 anteriormente. El reactor se carga como sigue: se coloca en el reactor una capa de 25,4 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm. A continuación, se colocan encima de las partículas de alundum, 14,9 gm de catalizador B (27,9 cm). El catalizador tiene la forma de partículas de 1,17 a 0,83 mm. Por encima del catalizador se en-

5

10

cuentra una capa de 17,8 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm.

El ensayo número 2 se inicia de forma similar a la indicada en el Ejemplo 2. En ensayo se realiza a una presión de 8,4 MPa, una temperatura media del lecho catalítico de 427°C y una LHSV de 0,59 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador.

Los primeros 3 días con la corriente, la temperatura media del lecho catalítico es de unos 404°C. A continuación esta temperatura media del lecho catalítico se aumenta a 416°C y esta última temperatura se mantiene hasta el 7º día con el aceite. Entonces, la temperatura se eleva a 427°C y se mantiene a este nivel. Se obtiene una muestra de producto durante el 9º día en el aceite. Los resultados de los ensayos realizados sobre esta muestra de producto se ofrecen en la siguiente Tabla IV. Igualmente, en la Tabla IV se proporcionan los datos para una mezcla de dicha muestra de producto (28%) y gas-oil ligero de Arabia (72%). Esta gas-oil se obtiene del crudo a partir del cual se deriva el residuo de vacío ligero de Arabia. La mezcla se encuentra en la proporción de residuo a gas-oil encontrada en el crudo ligero de Arabia.

Los datos de la Tabla IV demuestran que el producto hidrotratado y la mezcla de producto hidrotratado y gas-oil virgen son de suficiente calidad para utilizarse como alimentaciones para el cracking catalítico. El contenido en azufre de la mezcla es inferior al del gas-oil virgen, pero el contenido en nitrógeno es mayor. El contenido en asfalteno aumentado y el pequeño cambio en la densidad API solamente tendrían efectos menores sobre la calidad del cracking. La mezcla tiene la mayor gama de ebullición y residuo carbonado. El coque producido sobre el catalizador de cracking podría aumentar en una cantidad tan grande como de 2% en peso; sin embargo, con modificaciones para aumentar la capacidad de combustión del coque, sería posible utilizar el residuo de vacío hidrotratado como alimentación a un craqueador catalítico diseñado

para manejar gas-oils.

TABLA IV

Propiedades del producto líquido total

Ensayo No.	-	2	-	2	3	3
Líquido	Residuo de vacío ligero de Arabia	Producto hidrotra- tado (P)	Gas-oil ligero de Ara- bia (GO)	Mezcla de P + GO	Producto hidrotra- tado (P ₁)	Mezcla de P + GO
Asfalte nos, % en peso	8,0	1,7	0,0	0,5	0,9	0,25
5380C.-, % en pe- sa	13,6	70,2	88,5	83,4	63,8	81,6
5380C + conver- sion, % en peso	-	65,5	-			
Carbono Rams- bottom, % en peso	15,2	8,4	0,38	2,6	5,6	1,8
Ni, ppm	17,5	3,6	1	1,8	2,5	1,4
V, ppm	51,1	3,6	1	1,8	0,8	0,9
Azufre, % en peso	4,1	0,76	2,5	2,1	0,32	1,9
Nitró- geno, % en peso	0,34	0,2	0,07	0,11	0,2	0,11
Densidad 2API	8,8	20,9	23,2	22,5	22,0	22,6
Densidad a 150C., gm/cc	1,0080	0,9280	0,9142	0,9183	0,9213	0,9177

EJEMPLO 4

Se realiza un segundo ensayo dirigido al hidrot ratamiento de la alimentación B en presencia del catalizador B; sin embargo, la presión en este segundo ensayo es de 11,1 MPa y la LHSV se varia entre 0,25 y 0,50 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador. Este ensayo se identifica a continuación como ensayo número 3.

La unidad de ensayo de escala bancada del ensayo número 3 es similar a la descrita en el Ejemplo 2; sin embargo, en este ensayo se utilizan dos reactores en serie del tamaño utilizado en los Ejemplos 2 y 3. En el primer reactor, se colocan 14,8 gm de catalizador (20 cc), como material de 1,17 a 0,83 mm, sobre una capa de 25,4 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm y encima del catalizador se coloca una capa de 20,8 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm. En el segundo reactor, se colocan 14,9 gm de catalizador (20 cc), como material de 1,17 a 0,83 mm, sobre una capa de 25,4 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm y sobre el catalizador se coloca una capa de 20,3 cm de partículas de alundum de 2,38 a 2 mm. En cada reactor, el lecho catalítico tiene una longitud aproximada de 25,4 cm.

El pretratamiento del catalizador y el comienzo del ensayo son similares a los usados en los Ejemplos 2 y 3; sin embargo, se utiliza una presión de ensayo de 11,1 MPa. El experimento se inicia a una temperatura media del lecho catalítico de 404°C, un valor LHSV de 0,50 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador y una presión total de 11,1 MPa. Después de 2 días, la temperatura se aumenta a 416°C. Durante todo el ensayo se mantiene esta última temperatura y la presión de 11,1 MPa. La LHSV se cambia a 0,25 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador después de 7 días en aceite y de nuevo a 0,50 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador después de 29 días en aceite. A los 34 días en aceite, la alimentación se cambia a un residuo de vacío de arena impregnada con brea, desde

talizado, identificado a continuación como alimentación C. Las propiedades de la alimentación C se ofrecen en la Tabla II anterior. A los 45 días en aceite, la alimentación C se detiene y se utiliza de nuevo la alimentación B. Se lleva a cabo diversos balances de masa durante este ensayo y los datos obtenidos a partir de estos balances se ofrecen a continuación en la Tabla V. Un resumen de los datos obtenidos durante el ensayo número 3 se ofrece en la Tabla VI a continuación. Por otra parte, los datos obtenidos a partir del producto hidrotratado tomado de este ensayo número 3 y de una mezcla de gas-oil ligero de Arabia (72%) y de dicho producto hidrotratado (28%) se han ofrecido anteriormente en la Tabla IV.

En este ensayo número 3, y a los 7 días con aceite, la conversión (538°C.) es de 42%, la conversión de asfaltenos es de 80%, la desulfuración es de 90% y la separación de níquel y vanadio es de 80% y 91% respectivamente. A los 27 días en aceite y con una disminución en LHSV y un aumento en la velocidad del gas, la conversión del material pesado aumenta a 53%, mientras que la conversión de asfaltenos y la desulfuración se encuentran en 83% y 93% respectivamente. A los 29 días en aceite, la LHSV se aumenta a 0,50 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador y la conversión de material pesado es de 41%, la conversión de asfaltenos es de 79% y la desulfuración es de 81%. Por consiguiente, los valores obtenidos para la conversión de material pesado y conversión de asfaltenos, obtenidos después de 29 días en aceite, son similares a los obtenidos a los 7 días en aceite. A los 38 días en aceite y con el cambio a la alimentación C, la conversión de material pesado es del 55%, la conversión de asfaltenos es del 80%, la desulfuración es del 83%, la separación de níquel es del 74% y la separación de vanadio es del 97%. A los 45 días en aceite, se usa de nuevo la alimentación B durante 5 días más en aceite. Los valores de azufre y densidad resultan ser ligeramente más pobres que los valores obtenidos antes

de utilizar la alimentación de mayor contenido metálico (alimentación C). Sin embargo, el contenido en asfaltenos había aumentado desde 1,65% a 2,3% aproximadamente, es decir, la conversión de asfaltenos había descendido desde 79% a 71% aproximadamente.

5

El catalizador usado al final del ensayo No 3 resulta contener 17,3% en peso de carbono.

TABLA V

Ensayo No. 3 - Balances de masa y consumos de hidrógeno

Se usa el catalizador B

Días en aceite	7	14	38
Alimentación	B	B	C
Temperatura media lecho catalítico °C.	416	416	416
Presión, MPa	11,1	11,1	11,1
LHSV	0,50	0,25	0,50
Proporción gas m ³ /m ³	1.015	1.852	1.443
Alimentación líquido, gm	264,9	177,1	163,5
Hidrógeno usado, gm	2,7	1,9	1,5
Alimentación total, gm	267,6	179,0	165,0
Producto líquido, gm	252,6	167,5	159,5
Hidrocarburos gaseosos, gm	0,4	0,2	0,5
NH ₃ + H ₂ S, gm	10,7	7,7	3,6
Producto total, gm	263,7	175,4	163,7
Balance de peso, % pérdida o ganancia	-1,5	-2,0	-0,8
Producto líquido			
% C	87,53	87,54	86,84
% H	11,68	11,70	11,41
% N	0,23	0,20	0,45
% S	0,45	0,24	0,46
Total, %	99,89	99,68	99,16
Distribución producto l, % en peso			
H ₂ S + NH ₃	4,05	4,37	2,20
C ₁ -C ₄	0,41	0,67	0,47
IBP-232°C, líquido	5,74	7,03	10,80
232°C.-343°C, líquido	8,31	20,14	17,81
343°C.-538°C, líquido	33,21	34,94	40,88
538°C.+, líquido	48,25	32,85	27,84
Consumo hidrógeno, m ³ /m ³			
Producto líquido	85	87,3	83,2
Hidrocarburos gaseosos	3,9	6,4	3,9
H ₂ S	26,9	28,5	14,3
NH ₃	2,3	2,9	4,5
Total	118,3	125,0	105,9

¹ Todo normalizado a un balance de peso del 100%.

T A B L A
Datos adicionales obtenidos

Días en aceite	2	5	7	14
Alimentación	B	B	B	B
Hidrógeno, m ³ /m ³	1.015	1.015	1.015	1.851
LHSV	0,50	0,50	0,50	0,25
Temperatura, °C				
Reactor No. 1	404	416	416	416
Reactor No. 2	404	416	416	416
Azufre, % en peso	0,40	0,39	0,45	0,24
Densidad, OAPI	20,1	20,5	20,5	21,6
Densidad, 150°C, gm/cc	0,9308	0,9304	0,9304	0,9237
538°C., % en peso	44,4	54,0	49,5	65,4
538°C.+ Conv., % en peso	35,6	46,8	41,7	60,0
Ni, ppm		3,1	3,5	0,90
V, ppm		4,4	4,6	1,9
Asfaltenos, % en peso	1,10	1,50	1,60	1,10
Carbono Ramsbottom, % en peso			6,43	5,6
C, % en peso		87,53	87,53	87,54
H, % en peso		11,68	11,68	11,70
H/C, % en peso		1,60	1,60	1,60
N, % en peso				

V I
del ensayo No 3

27	29	38	44	45	47	49
B	B	C	C	B	B	B
1.851	1.442	1.442	1.442	1.442	1.442	1.442
0,25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
416	416	416	416	-	416	416
416	-	-	-	-	-	-
0,30	0,72	0,38	0,38	0,90	0,92	0,92
21,6	19,9	20,9	20,9	18,2	-	18,6
0,9237	0,9341	0,9280	0,9280	0,9447	-	0,9422
59,2	48,8	71,4				
52,8	40,7	66,9				
2,9		15,1				
0,75		2,5				
1,37	1,69	1,28	1,40	2,10	2,25	2,32
		6,6				
		86,84				
		11,40				
		1,58				
		0,45				

T A B L A

	Datos adicionales obtenidos				del en
Dias en aceite	2	5	7	14	27
Alimentación	B	B	B	B	B
Hidrógeno, m ³ /m ³	1.015	1.015	1.015	1.851	1.851
LHSV	0,50	0,50	0,50	0,25	0,25
Temperatura, °C					
Reactor No. 1	404	416	416	416	416
Reactor No. 2	404	416	416	416	416
Azufre, % en peso	0,40	0,39	0,45	0,24	0,30
Densidad, °API	20,1	20,5	20,5	21,6	21,6
Densidad, 15°C, gm/cc	0,9308	0,9304	0,9304	0,9237	0,923
538°C.-, % en peso	44,4	54,0	49,5	65,4	59,2
538°C.+ Conv., % en peso	35,6	46,8	41,7	60,0	52,8
Ni, ppm		3,1	3,5	0,90	2,9
V, ppm		4,4	4,6	1,9	0,75
Asfaltenos, % en peso	1,10	1,50	1,60	1,10	1,37
Carbono Ramsbottom, % en peso			6,43	5,6	
C, % en peso			87,53	87,54	
H, % en peso			11,68	11,70	
H/C, % en peso			1,60	1,60	
N, % en peso					

V I
del ensayo No 3

27	29	38	44	45	47	49
B	B	C	C	B	B	B
1.851	1.442	1.442	1.442	1.442	1.442	1.442
0,25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
416	416	416	416	-	416	416
416	-	-	-	-	-	-
0,30	0,72	0,38	0,38	0,90	0,92	0,92
21,6	19,9	20,9	20,9	18,2	-	18,6
0,9237	0,9341	0,9280	0,9280	0,9447	-	0,9422
59,2	48,8	71,4				
52,8	40,7	66,9				
2,9		15,1				
0,75		2,5				
1,37	1,69	1,28	1,40	2,10	2,25	2,32
		6,6				
		86,84				
		11,40				
		1,58				
		0,45				

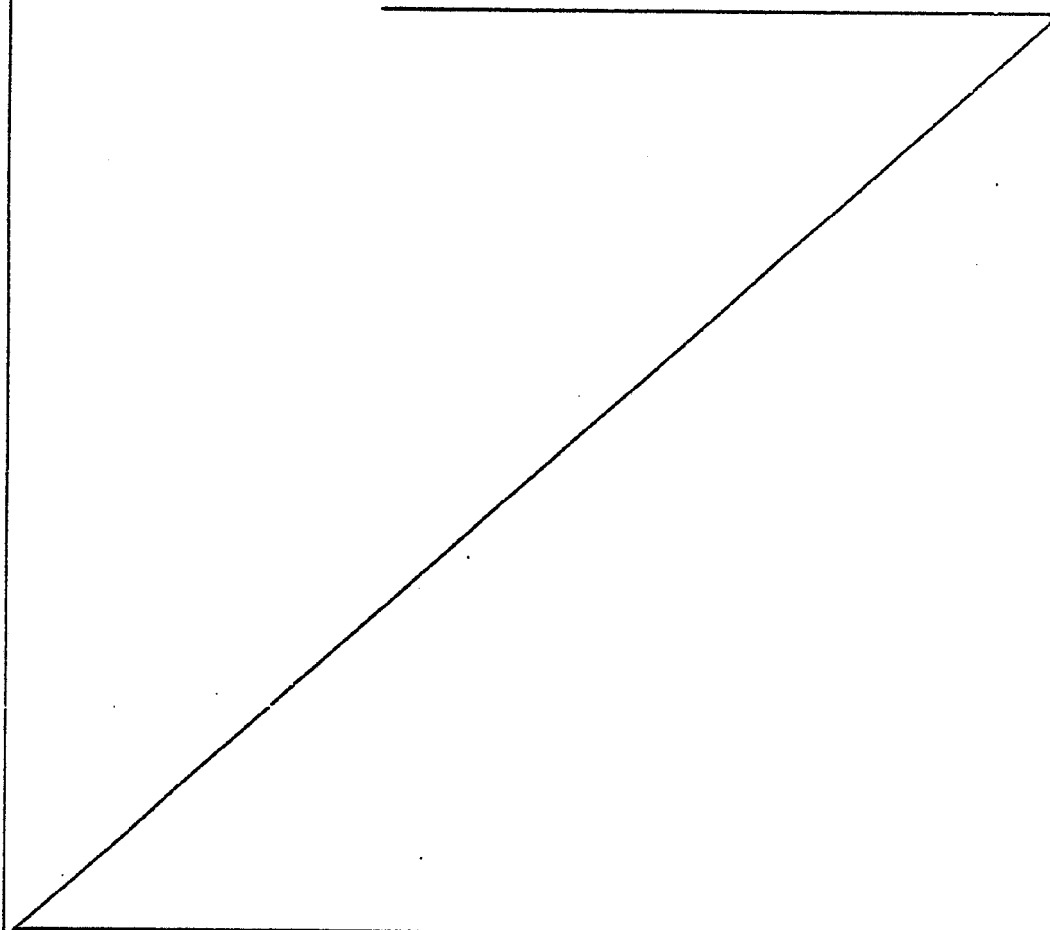
La Tabla V muestra que, para el ensayo No. 3, los consumos de hidrógeno son bajos. La alimentación C, la alimentación de arena impregnada de brea desmetalizada, consume aproximadamente $12,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ menos de hidrógeno.

5

Nuevamente, los datos del ensayo No. 3, ofrecidos en la Tabla VI demuestran que la mezcla de material hidrotratado y gas-oil virgen es adecuada para usarse como alimentación de cracking catalítico. Desde luego, los datos de la Tabla VI muestran que el producto hidrotratado puede enviarse ventajosamente a un craqueador catalítico.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para el hidrotratamiento y cracking de una corriente de hidrocarburo pesado, conteniendo metales, asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre, caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) poner en contacto dicha corriente, en una zona de hidrotratamiento, bajo condiciones de hidrotratamiento y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de hidrotratamiento que comprende molibdeno y cromo, estando presentes estos últimos en forma elemental, como óxidos, como sulfuros o como mezclas de los anteriores, dispuestos sobre una alúmina catalíticamente activa de gran tamaño de poros, para reducir el contenido metálico de dicha corriente, para convertir los asfaltenos, compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre de dicha corriente y para proporcionar una corriente producto hidrotratado, teniendo el catalizador de hidrotratamiento un volumen de poros de 0,4 a 0,8 cc/gr. aproximadamente, un área superficial de 150 a 300 m²/gt. aproximadamente y un diámetro medio de poros de 100 Å (10 nm) a 200 Å (20 nm); y

(b) craquear catalíticamente al menos una porción de la citada corriente producto hidrotratada en una zona de cracking catalítico bajo condiciones de cracking catalítico y en presencia de un catalizador de cracking para producir gasolina y destilados en rendimientos mejorados.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha porción de la corriente producto hidrotratada se mezcla con un gas-oil para formar una mezcla con anterioridad a su cracking catalítico en la citada zona de cracking catalítico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el molibdeno está presente en una cantidad de 5 a 15% en peso aproximadamente, calculado como MoO₃, y basado en el peso total de catalizador de hidrotratamiento, y el cromo está presente en una cantidad de 5 a 20% en peso aproximadamente, calculado como Cr₂O₃, y basado en el

ME

peso total de catalizador de hidrotratamiento.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrotratamiento tiene de 0 a 10% aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen un diámetro inferior a 50 Å (5 nm), de 30 a 80% aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen diámetros de aproximadamente 50 Å (5 nm) a 100 Å (10 nm), de 10 a 50% aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen un diámetro de aproximadamente 100 Å (10 nm) a 150 Å (15 nm) y de 0 a 10% aproximadamente de su volumen de poros con poros que tienen un diámetro superior a 150 Å (15 nm).

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrotratamiento incluye cobalto.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha corriente se pone en contacto, en una zona de desmetalización y bajo condiciones de desmetalización y en presencia de hidrógeno, con un catalizador de desmetalización, antes de poner en contacto la corriente en la citada zona de hidrotratamiento con el catalizador de hidrotratamiento.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque las condiciones de hidrotratamiento comprenden una presión parcial de hidrógeno de 6,9 a 20,7 MPa aproximadamente, una temperatura media del lecho catalítico de 371 a 438°C una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) de aproximadamente 0,1 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador a 3 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador, y una velocidad de reciclo de hidrógeno o velocidad de adición de hidrógeno de 356 a 2672 m³/m³ aproximadamente.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el cobalto está presente en una cantidad de 0,1 a 5% en peso aproximadamente, calculado como CaO y basado en el peso total de catali

30

me

zador de hidrotreatmento, el molibdeno está presente en una cantidad de 5 a 15 % en peso aproximadamente, calculado como MoO_3 y basado en el peso total de catalizador de hidrotreatmento, y el cromo está presente en una cantidad de 5 a 20% en peso aproximadamente, calculado como Cr_2O_3 y basado en el peso total de catalizador de hidrotreatmento.

9.- Procedimiento para el hidrotreatmento y cracking de una corriente de hidrocarburo pesado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

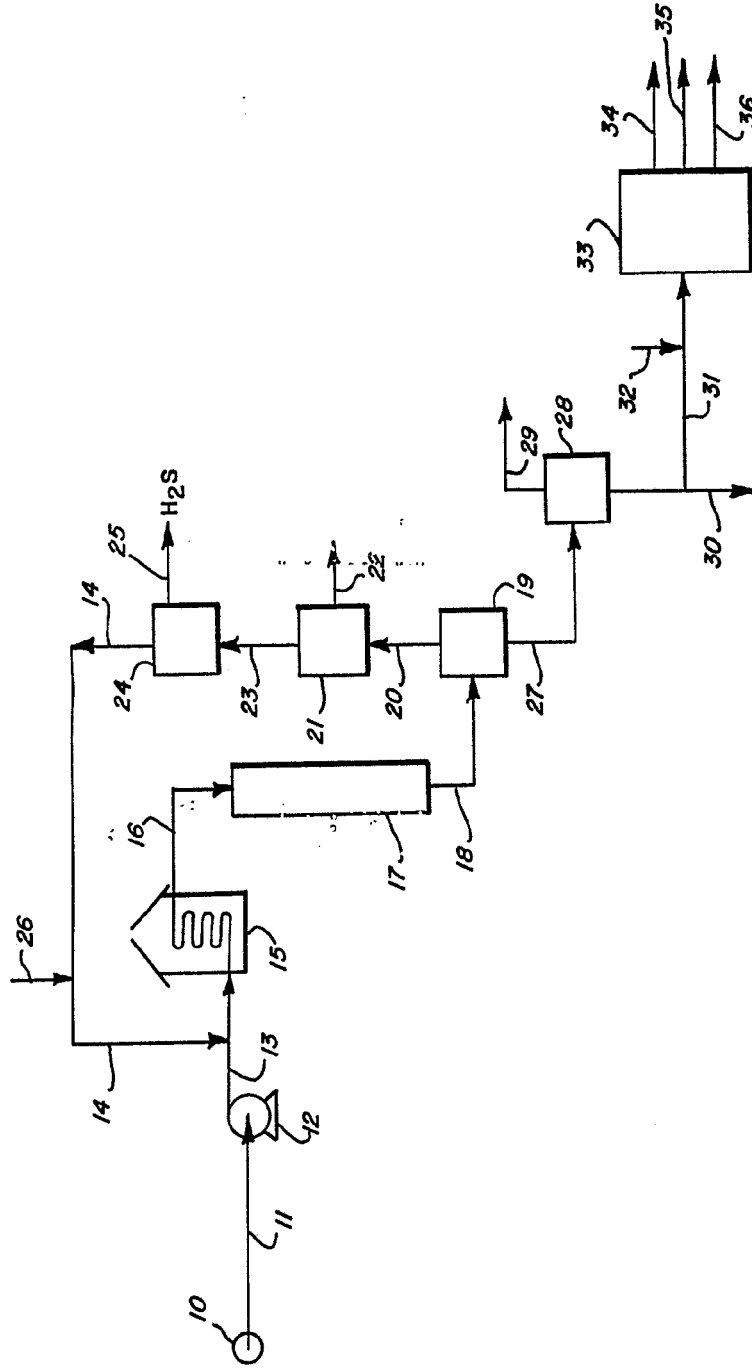
Madrid, 24 ENE 1979

STANDARD OIL COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

m Ce



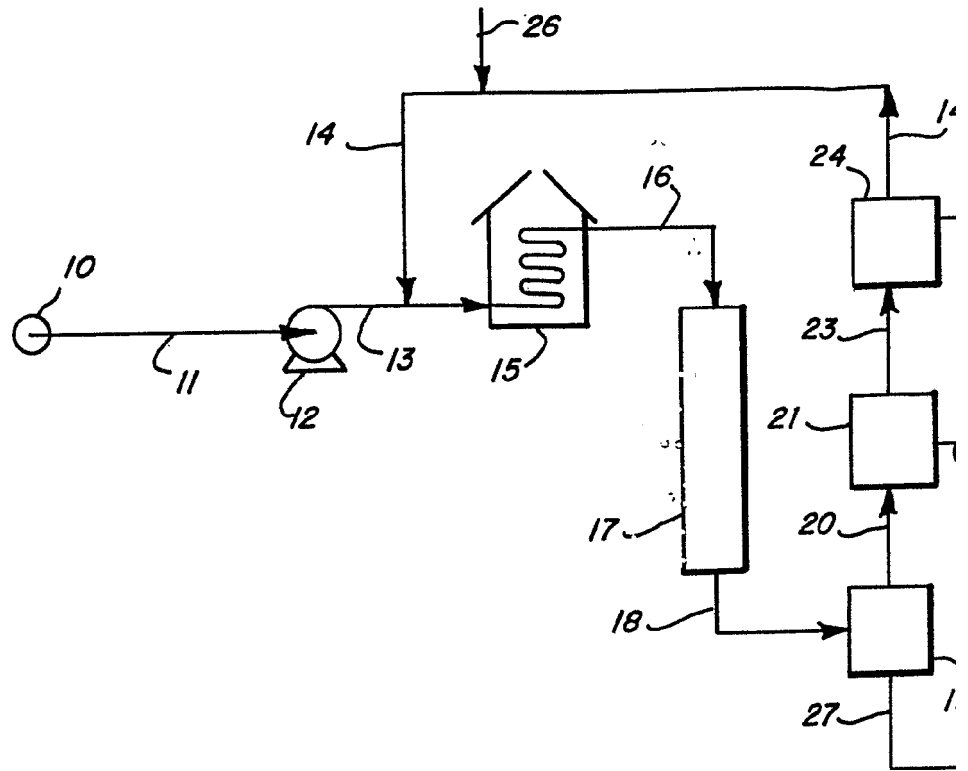
ESCALA
VARIABLE

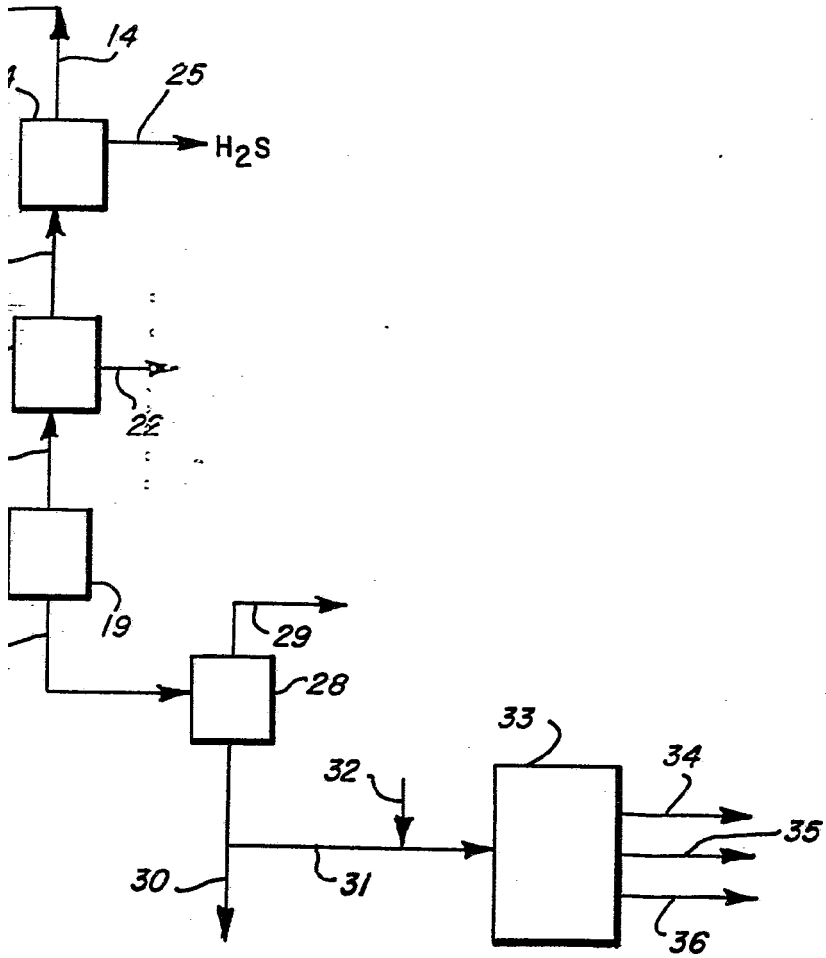
March 27, 1929

J. M. BONEZ ARRIETA Y CIA

Dr. J. B. Bonez Arrieta, San Pedro de Macoris, D. R.

STANDARD OIL COMPANY,





**ESCALA
VARIABLE**

~~Modelo 2~~ FNE 1979

J. M. GOMEZ AGERO Y PARRAS
P. P. Alameda J. Suarez Diaz