

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUMERO	479.324	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	5-4-1979	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
894.205	6-4-1978	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G 11/02	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA TRATAR UNA ALIMENTACION HIDROCARBONADA DE ELEVADO RESIDUO DE CARBONO Y ELEVADO CONTENIDO DE METALES"

71 SOLICITANTE (S)

MOBIL OIL CORPORATION

(File: F-9746)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Donald Miller Nace

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

(P.-71.549)

jga

1 La invención se refiere a un método de tratamien-
to de aceite residual de alto punto de ebullición, de alto
residuo de carbono Conradson y, también, de alto contenido
de metales. Más en particular, la invención se refiere al
5 tratamiento de un residuo atmosférico crudo, que hierve por
encima de los 343°C, en una operación de craqueo catalítico
fluido, sin someter el residuo a destilación a vacío, a tra-
tamiento hidrogenante ni a desasfaltado con disolvente ni a
otras técnicas conocidas, basadas en la eliminación de com-
10 ponentes metálicos y de precursores de la formación de car-
bono.

La presente invención proporciona un método para
convertir residuos hidrocarbonados de alto punto de ebulli-
ción, que contienen más de 3 ppm. de equivalentes de níquel,
15 de metales, y asfaltenos formadores de coque, para producir
componentes más deseables, de punto de ebullición más bajo,
que comprende poner en contacto los residuos hidrocarbona-
dos de alto punto de ebullición, que contienen contaminan-
tes metálicos, con un catalizador desactivado por coque, du-
20 rante un período de tiempo inferior a 2 segundos, a una tem-
peratura que restringe la conversión de los residuos en ga-
solina y en componentes de punto de ebullición más bajo,
dentro del margen de 20 a 40% en volumen, separar un produc-
to de la operación de conversión de los residuos, para reco-
25 ger material que hierve a una temperatura más alta que la
gasolina y que incluye una fracción de recirculación o reci-
clo de más de 343°C, sustancialmente libre de metales, y
convertir la fracción de reciclado de más de 343°C, recogida,
liberada de metales, en presencia de catalizador reciente-
mente regenerado, a una temperatura de más de 510°C, con lo

1 que se obtiene un alto nivel de conversión en gasolina y
constituyentes hidrocarbonados de menor punto de ebullición,
en el margen de 60 a 80% en volumen, proporcionando
de esta manera un catalizador desactivado por coque, uti-
5 lizado después para llevar a efecto la conversión de los resi-
duos hidrocarbonados, como se ha indicado arriba.

En un aspecto particular, el método de esta inven-
ción aprovecha el descubrimiento de que una operación de
craqueo con catalizador fluido, de baja severidad, puede ba-
sarse en la eliminación de sustancialmente la totalidad de
10 los contaminantes metálicos indeseados y de cantidades sus-
tanciales de moléculas de coque añadidas e indeseadas (in-
cluidos los asfaltenos) desde el material de alimentación
de residuos de alto punto de ebullición, mediante la absor-
ción de estos componentes sobre un catalizador inactivado
15 por coque o por material hidrocarbonoso. Mediante una opera-
ción de craqueo de baja severidad, se pretende incluir aque-
llas operaciones en las que la conversión del hidrocarburo
de nueva aportación alimentado a ellas, en gasolina y compo-
nentes de productos de menor punto de ebullición, es infe-
20 rior al 50% en volumen. Tal operación de conversión de baja
severidad puede conseguirse mediante la utilización de un
catalizador de craqueo relativamente gastado, obtenido de
otra operación de craqueo y recubierto con depósitos hidro-
25 carbonosos y/o coque, en combinación con un tiempo de con-
tacto muy breve, inferior a 1 ó 2 segundos, entre alimenta-
ción hidrocarbonada y catalizador, bajas temperaturas y/o
una combinación de estas condiciones de operación.

La separación de componentes formadores de coque,
tales como asfaltenos y contaminantes metálicos desde los

1 residuos o colas atmosféricas crudas, se lleva a cabo de
acuerdo con esta invención, en una operación de conversión
con catalizador fluido, en reactor vertical, en condiciones
de baja severidad particularmente seleccionadas. Aunque el
5 tratamiento de los residuos hidrocarbonados de destilación
atmosférica, que hierven por encima de los 343°C, es una
realización particular de esta invención, está también den-
tro del alcance de la invención someter los residuos crudos
a una operación de tratamiento hidrogenante o de desasfalta
10 do con disolvente, relativamente suave, antes de llevar a
efecto su conversión catalítica, de acuerdo con el método y
concepto de la invención.

De acuerdo con esta invención, el procedimiento
se basa en el descubrimiento de que una operación de craqueo
15 con catalizador fluido, mantenida con condiciones de trata-
miento de baja severidad, separa sustancialmente la totali-
dad de los metales y una cantidad sustancial de moléculas
de coque añadidas, desde el material de alimentación, absor-
biéndolos sobre el coque y/o depósitos hidrocarbonosos exis-
20 tentes sobre un catalizador de craqueo usado. Es decir, los
residuos o el material de alimentación hidrocarbonado de
nueva aportación, separados, que comprenden residuo crudo o
atmosférico de destilación atmosférica, bien sea antes o
después de un suave tratamiento previo de hidrogenación, y
25 que contienen más de 3 ppm. de equivalentes de níquel, de
metales, y con un nivel de carbono Conradson superior a
5,0% en peso, se introducen en una suspensión en aceite del
catalizador, que fluye de manera ascendente, por la porción
superior de una operación de craqueo con catalizador fluido,
30 en reactor vertical, de tal manera que los residuos entran

1 -en contacto con un catalizador gastado o desactivado, que
comprende depósitos carbonosos, durante un período de tiem-
po inferior a 2 segundos y, más usualmente, inferior a 1 se-
gundo, antes de llevar a efecto una separación inicial de
5 material vaporoso desde las partículas de catalizador en
suspensión, en una zona de separación dispuesta al efecto.
Hablando en términos generales, el tiempo de permanencia de
los residuos en contacto con el catalizador en suspensión,
desactivado con depósitos carbonosos, es inferior a la ter-
10 cera parte del tiempo de permanencia, si los residuos se in-
trodujeron por la parte inferior de la zona de conversión
del reactor vertical.

Al efectuar la operación de esta invención, se
prefiere que los residuos estén a una temperatura dentro
15 del margen de 93 a 371°C, o a la temperatura a que son recu-
perados desde una zona de destilación atmosférica, antes de
ser mezclados con la suspensión de catalizador gastado y
con los productos de la conversión de hidrocarburos de la
porción superior de la conversión en reactor vertical. La
20 temperatura de la suspensión de catalizador gastado puede
variar considerablemente y, usualmente, está a una tempera-
tura dentro del margen de 482 a aproximadamente 565°C, de-
pendiendo de la severidad de la operación de craqueo que es-
tá siendo efectuada con el catalizador de nueva aportación
25 introducido por la parte inferior del reactor vertical. En
la operación combinada de esta invención, se prefiere que
la suspensión de la porción superior del reactor vertical,
esté a una temperatura por debajo de unos 537°C, de tal ma-
nera que la combinación de temperatura, tiempo de contacto
30 y actividad del catalizador o severidad del contacto, res-

1 trinja la conversión de los residuos introducidos a ella, a
menos del 50% en volumen de gasolina y productos de menor
punto de ebullición. A este respecto se prefiere que la con-
versión de los residuos esté limitada a efectuar principal-
5 mente la separación de los metales y del carbono añadido,
de tal manera que pueda someterse a tratamiento una alimen-
tación de mejor calidad sobre un catalizador recientemente
regenerado. A este fin, se desean particularmente niveles
de conversión en el margen de 20 a 40% en volumen.

10 El producto de la operación de craqueo en reactor
vertical, que comprende particularmente gases, nafta, acei-
te combustible (fueloil) ligero e hidrocarburos de más alto
punto de ebullición, se separa en un fraccionador de produc-
to. La restricción del craqueo de los residuos introducidos
15 hasta menos de un 50% en volumen de gasolina y de productos
más ligeros, permite la recuperación de un material de reci-
clo de más de 343°C más adecuado desde el fraccionador de
producto, para ser utilizado como carga que se hace entrar
en contacto con catalizador recientemente regenerado, y la
20 formación del contacto en suspensión, aguas abajo, por los
residuos crudos. El material de más de 343°C recuperado des-
de el fraccionador, comprenderá por lo menos un 35% en volu-
men de los residuos crudos o más, dependiendo de la severi-
dad del contacto con el catalizador gastado. Esta fracción
25 de más de 343°C, recuperada, de bajo contenido de metales y
de componentes formadores de carbono reducidos, se carga
por la parte inferior de la zona de craqueo del reactor ver-
tical, para ponerla en contacto con catalizador reciente-
mente regenerado y depurado por combustión, a una temperatura
dentro del margen de 593 a 815°C y, más usualmente, restrin-

30

24049

1 gida a una temperatura dentro del margen de 648 a aproximadamente 732°C.

5 La fracción de más de 343°C, desprovistas de componentes indeseados, como se ha descrito arriba, forma una suspensión con el catalizador activo, depurado por combustión, para formar una suspensión a una temperatura de craqueo elevada superior a unos 510°C, pero, más usualmente; de por lo menos aproximadamente 537°C, que se hace pasar después a través de la zona de craqueo del reactor vertical, durante un tiempo de permanencia con el hidrocarburo, suficiente para obtener un elevado nivel de conversión en gasolina y en constituyentes hidrocarbonados de menor punto de ebullición, en el margen de 60 a 80% en volumen. El tiempo de permanencia de la alimentación de más de 343°C suministrada al reactor vertical, puede ser tan elevado como de 10 ó 15 segundos, dependiendo de la temperatura empleada pero, más usualmente, su tiempo de permanencia es inferior a los 10 segundos y se encuentra en el margen de 4 a 8 segundos. Cuanto más alta sea la temperatura de la suspensión formada, menor será el tiempo de permanencia de la alimentación de más de 343°C y de sus productos de conversión, en el reactor vertical. Los productos de craqueo de la alimentación de más de 343°C depurada, y los productos de la etapa de contacto de la alimentación de residuos en la porción superior del reactor vertical, se separan ambos del catalizador en suspensión, y se hacen pasar a la etapa de fraccionamiento de producto expuesta arriba brevemente, completando de este modo el ciclo de alimentaciones hidrocarbonadas cargadas a la operación de craqueo.

30

Una ventaja de la presente operación con respecto

24049

1 a una que carga los residuos y el producto de reciclado de
más de 343°C, por la parte inferior de una operación de con-
versión en reactor vertical, es que los componentes más fá-
cilmente craqueados de la alimentación de residuos son cra-
5 queados en unas condiciones de baja severidad, que conducen
a altas selectividades de gasolina y de combustible ligero,
reduciendo a un mínimo el craqueo excesivo de la gasolina y
de los componentes de combustible ligero. La creencia gene-
ral de que un catalizador coquificado comunica menor selec-
10 tividad para la gasolina que un catalizador más activo, de-
purado por combustión, ha resultado ser cierta, particular-
mente para elevados niveles de conversión, en los que es
más probable encontrar un craqueo secundario. La baja con-
versión de los componentes del material de alimentación más
15 fácilmente craqueados, contribuye también a un mayor índice
de octano en el producto de gasolina, en comparación con un
nivel de conversión elevado, porque la reacción de transfe-
rencia de hidrógeno adicional que tiene lugar para conver-
siones altas, satura las olefinas formadas de la operación
20 de craqueo. Se sabe que las olefinas son de un índice de oc-
tano más alto que sus equivalentes saturados.

Por otra parte, el craqueo del material de reci-
clo con un contenido reducido de contaminantes metálicos y
formadores de coque, sobre el catalizador recientemente re-
25 generado o depurado por combustión, obtenido de una opera-
ción de regeneración adyacente, permite craquear los compo-
nentes más refractarios del material de alimentación de más
de 343°C, depurado, en condiciones de alta severidad, sin
someter a los componentes menos refractarios de la alimenta-
ción de residuos original a unas condiciones severas de cra-

1 queo excesivo. Por lo tanto, la selectividad de la gasolina
conseguida por el craqueo del componente de alimentación
más refractario, que comprende el material de más de 343°C,
depurado, es mayor cuando tiene lugar en el catalizador una
5 baja formación de coque y cuando los componentes metálicos
de la alimentación y sobre el catalizador, son escasos.

No se pretende que el método y los conceptos de
esta invención sean restringidos solamente al tratamiento de
residuos crudos, ya que la invención es aplicable a diver-
10 sas fuentes de alimentación de punto de ebullición relativa
mente alto, que contienen metales, y/o a diversos materia-
les que producen grandes cantidades de carbono. Por ejemplo,
se considera el tratamiento de material crudo entero, con y
sin componentes de margen de ebullición como el de la gaso-
15 lina, productos hidrocarbonados recuperados de esquistos bi-
tuminosos y de arenas alquitranosas, así como productos de
solvatación de la hulla, que se desean convertir en produc-
tos del margen de ebullición de la gasolina y en combusti-
bles ligeros.

20 La combinación de procedimiento de esta invención
se lleva a efecto en presencia de catalizadores de craqueo
conocidos, que comprenden catalizadores de craqueo de síli-
ce-alúmina amorfas, catalizadoras de craqueo de aluminosili-
cato cristalino, conocidos como zeolitas cristalinas, y com-
25 binaciones de los mismos. El catalizador de craqueo puede
ser una zeolita del tipo de la faujasita o cristalina, mor-
denita y combinaciones de las mismas. Además, la zeolita
cristalina de poro grande, tal como la faujasita y la morde-
nita, pueden utilizarse en combinación con una zeolita cris-
30 talina de poro más pequeño, tal como el que proporcionan la

1 erionita, effertita, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 y ZSM-38.
Por lo tanto, los conceptos de tratamiento de esta invención
pueden ser utilizados, ventajosamente, con sustancialmente
cualesquiera catalizadores de craqueo conocidos o con una
5 combinación de catalizadores de craqueo conocidos.

El catalizador o combinación de catalizadores, de
craqueo, utilizados para el tratamiento de una carga hidro-
carbonada productora de gran cantidad de coque, y que puede
contener o no contaminantes metálicos, siguiendo los concep-
10 tos de esta invención, se recuperan de la operación de con-
versión de hidrocarburos, tal como una zona de conversión
de reactor vertical expuesta en esta memoria, y se hacen pa-
sar a una zona de separación de catalizador, en la cual se
separan del catalizador los componentes volátiles, inclui-
15 dos los vapores hidrocarbonados ocluidos, con un gas separa-
dor, a una temperatura relativamente alta. El gas separa-
dor puede ser sustancialmente cualquier gas de que se dis-
ponga, inerte para la operación, tal como vapor de agua, ni-
trógeno, gas de combustión o hidrocarburos gaseosos de C_4 .

20 Seguidamente, el catalizador separado se hace pa-
sar a la zona de regeneración del catalizador, en la que
los depósitos carbonosos que quedan sobre el catalizador des-
pués de la operación de conversión del hidrocarburo y de la
operación de separación, se eliminan por combustión en la
25 operación, restableciéndose sustancialmente la actividad del
catalizador y calentándose el catalizador a una temperatura
elevada comprendida en el margen de 648 a 871°C y, más usual-
mente, dentro del margen de 676 a 760°C. La tecnología de re-
generación del catalizador ha sido mejorada en los últimos
30 años después del desarrollo de la conversión de zeolita cris-

1 talina o de los catalizadores de craqueo. El catalizador
puede ser regenerado en una zona de regeneración de reactor
vertical, en una zona de regeneración con catalizador en le
cho fluidificado y denso, o en una combinación de la opera-
5 ción de regeneración en lecho fluidificado y denso y en
reactor vertical, tal como se indica en la patente de Esta-
dos Unidos nº 3.926.778, expedida el 16 de diciembre de
1975.

Los conceptos de tratamiento de la invención fue-
ron sometidos a ensayo y evaluados, utilizando dos materia-
10 les de alimentación diferentes. Uno, un residuo atmosférico
crudo, con un punto de ebullición superior a unos 343°C, y
el otro, un residuo sometido a un tratamiento de hidrogena-
ción suave, con un punto de ebullición superior a unos
15 343°C. La evaluación se completó utilizando un catalizador
coquificado, de baja actividad, para un contacto inicial
con el material de alimentación y, por lo tanto, simulando
que el contacto del catalizador se efectuaba en la porción
superior de una zona de conversión de reactor vertical. Des-
20 pués de separar por destilación una fracción producto de ga-
solina y de aceite combustible ligero, se inyectó la frac-
ción de colas de más de 343°C, separada de los contaminantes
metálicos y de los componentes con gran capacidad de produc-
ción de coque, por la parte inferior de un reactor verti-
25 cal, en contacto con catalizador depurado por combustión, a
una temperatura alta, para simular el reciclado de alimenta-
ción depurada, estipulado en esta memoria.

Se proporciona a continuación una explicación de-
tallada de las leyendas de los dibujos:

Figura 1..- Se refiere a los rendimientos en el se

1 - gundo paso por catalizador, de craqueo fluido de la fracción de +343°C, y de recicló del primer paso con conversión del 50% en volumen del residuo atmosférico de crudo ligero de Arabia.

5 A = % en peso de coque + gas seco.

B = % en volumen de C₄.

C = % en volumen de conversión.

D = Relación catalizador/petróleo.

E = gas seco.

10 F = coque.

G = conversión en gasolina.

H = % en volumen de fracción de +343°C.

I = % en volumen de aceite combustible ligero.

J = % en volumen de gasolina.

15 L = colas.

M = aceite combustible ligero.

N = gasolina.

Figura 2.- Se refiere a la selectividad del producto del residuo de craqueo de crudo ligero de Arabia, en las operaciones de un solo paso y de recicló.

20 O = % de coque.

P = % de gas seco.

Q = % en volumen de C₄.

R = % en volumen de C₅ + gasolina.

25 S = gasolina.

T = gas seco.

U = coque.

V = % en volumen de conversión.

⊙ = paso único 1,3% de carbono en catalizador, 0,75 seg.

30 ○ = paso único 0% de carbono en catalizador, 2' seg.

1 \odot = paso único (1,3% de C) + reciclo de 343°C + 0% de C

Figura 3.- So refiere al rendimiento en combustible ligero y de colas de + 340°C, del craqueo de residuo de crudo ligero de Arabia, en operaciones de un solo paso y de

5 reciclo.

X = % en volumen de combustible ligero.

Y = aceite combustible ligero (punto de ebullición 343°C).

Z = reciclo.

I = paso único.

10 II = % en volumen de conversión en gasolina de la alimentación de nueva aportación.

III = % en volumen de colas de + 343°C.

IV = colas de + 343°C.

V = paso único.

15 VI = % en volumen de conversión en gasolina de la alimentación de nueva aportación.

VII = reciclo.

\odot = % de C en catalizador, 2 segundos.

\odot = 1,3% de C en catalizador, 0,75 segundos.

20 \odot = primer paso \odot reciclo.

Figura 4.- Operaciones con paso único y reciclo con carga atmosférica de crudo ligero de Arabia CHD. Selectividades de producto.

VIII = índice de octano (R + O) de gasolina de C₅ +

25 IX = % en volumen de gasolina de C₅

X = % en volumen de C₄.

XI = % en peso de gas seco.

XII = % en peso de coque.

XIII = gasolina.

XIV = índice de octano.

30

- 1 XV = gasolina.
 XVI = gas seco.
 XVII = coque.
 XVIII = % en volumen de conversión en gasolina punto de ebullición 470°F (243°C)
- 5 ○ = paso único, 0% de carbono en catalizador, 0,75 segundos.
 ⊙ = paso único, 0,86% de carbono en catalizador, 0,75 segundos.
- 10 △ = paso único, 0% de carbono en catalizador, 2 segundos.
 ⊞ = paso único, (0,86% de carbono en catalizador), reciclo de 343°C + 0% de carbono en catalizador.

Figura 5. - Rendimiento y propiedades de combustible ligero.

- 15 XIX = rendimiento en % en volumen de combustible.
 XX = % en peso de hidrógeno en aceite combustible ligero.
 XXI = densidad en °API del aceite combustible ligero.
 XXII = % en volumen de conversión en gasolina + fracciones más ligeras.
- 20

Ejemplo 1

El material de alimentación es un residuo atmosférico, ligero, de Arabia, crudo. Las composiciones de éste y de las colas de fraccionador de más de 343°C, después del paso inicial, a una baja conversión, sobre un catalizador desactivado, se dan en la tabla 1. El paso de baja conversión ha separado más del 99% de los metales y aproximadamente el 96% del carbono Conradson y de los asfaltenos.

25

1

Tabla 1

Composición y propiedades del material de alimentación y del reciclo del ejemplo 1

	<u>Alimentación de nueva aportación</u>	<u>Reciclo de + de 343°C</u>	
5	Porcentaje en volumen de alimentación de nueva aportación	100	34,3
	API	17,9	15,6
	% en peso de hidrógeno	11,5	10,6
	% en peso de azufre	2,9	3,5
	% en peso de nitrógeno	0,1	--
10	% en peso de níquel	5,6	<0,05
	% en peso de vanadio	26,0	0,20
	Residuo carbonoso Conradson	6,4	0,69
	Asfaltenos	4,3	0,34
	C _A	25	66
	Peso molecular	515	363
	Destilación: P.E.I.	619	617
15	1% en peso	641	634
	5	676	657
	10	701	675
	20	747	699
	30	798	722
	40	845	744
	50	901	770
20	60	957	799
	65	1089	815
	70	--	836
	80	--	885
	90	--	961

25

Los datos del craqueo en reactor vertical se dan en la tabla 2, para el residuo crudo, en una operación de craqueo en reactor vertical, de alto grado de conversión, de un solo paso, así como para la conversión por paso inicial, de baja conversión, antes de efectuar la conversión de alto grado de conversión de las colas de más de 343°C,

30

24049

1 de acuerdo con el procedimiento. El catalizador de alta ac-
tividad utilizado tanto en la operación de alto grado de
conversión como en el craqueo del reciclo de más de 343°C,
es un catalizador de craqueo, comercial, en equilibrio, con
5 una actividad de aproximadamente 61 FAI. El catalizador
desactivado es el mismo catalizador, que contiene 1,26% de
C, obtenido en experimentos anteriores, sometido a separa-
ción pero no regenerado, y que tiene una actividad de 43
FAI. Los rendimientos combinados de un paso inicial de baja
10 conversión del residuo crudo para separar contaminantes, y
una conversión del reciclo, de gran severidad, se muestran
también en la tabla 2.

25

20

25

24049

Tabla 2

Rendimientos con el residuo crudo, en reactor vertical separado y en reactor vertical combinado

Material de carga	Residuo atmosférico ligero, de Arabia, crudo (74D-4021)			Fracción de + de 343°C + colas de 180 H-74			Residuo atmosférico ligero, de Arabia, crudo (74 D-4021)					
	Equilibrio depurado por combustión 23°C			Equilibrio gastado 23°C (1,25% C)			Equilibrio depurado por combustión 23°C					
Catalizador	←-----2,0-----→			0,75	0,75	←-----2,7-----→			Reactores verticales combinados para nuevo procedimiento			
Permanencia del catalizador, tiempo, segundos	←-----2,0-----→			0,75	0,75	←-----2,7-----→			Reactores verticales combinados para nuevo procedimiento			
Relación de catalizador/petróleo C.F.P. (kg/cm ² abs.)	4,27	5,18	8,00	5,65	5,51	7,72	10,88	15,51				
Mezcla	0,98	1,001	0,875	1,071	1,078	1,092	1,092	0,882				
Conversión de la carga	535	528,8	537,2	524,4	525,5	535,5	538,8	537,7				
Porcentaje en volumen conversión en gasolina	55,31	63,97	70,33	50,41	47,73	66,53	67,54	72,67	72,91	73,28	75,33	
Porcentaje en volumen C ₅ + gasolina	45,52	53,63	55,94	43,54	40,64	48,76	44,84	44,97	60,26	58,92	58,96	
Porcentaje en volumen C ₄	9,10	8,41	9,79	7,38	7,21	12,21	13,90	15,19	11,57	12,15	12,83	
% en peso gas seco	4,48	5,81	7,19	4,00	3,79	7,48	8,32	9,81	6,56	6,85	7,36	
% en peso coque	6,70	7,63	9,19	5,92	6,11	8,07	10,74	14,34	8,69	9,60	10,82	
ACL* (343°C p. eb.)	16,46	15,56	14,98	15,25	16,19	13,40	13,04	12,02	19,85	19,72	19,37	
% en volumen 343°C + colas	28,23	20,46	14,69	34,33	36,08	19,97	19,43	15,31	6,85	6,66	5,27	
Propiedades de los productos												
N.O. C ₅ + gasolina (R + O)	87,2	88,1	89,2	88,8	88,7	89,8	89,9	89,7	89,1	89,1	89,0	
ACL ° API	18,2	16,3	13,1	20,3	-	5,4	5,4	2,6	16,6	16,7	16,2	
% en peso de hidrógeno	9,90	9,57	8,98	10,82	-	7,86	7,86	7,16	9,75	9,70	9,65	
% en peso aromáticos	71,7	76,3	82,5	66,7	-	-	-	-	-	-	-	
Experimento n°	180H	-----→										
Fecha del experimento, 1976	80	79	78	74	76	135	136	137	180H74	220-135	220-136	220-137
	7/1	6/30	6/29	6/17	6/18	11/4	11/8	11/9				

*ACL = aceite combustible ligero.

Tabla 2

Rendimientos con el residuo crudo, en reactor vertical separado y en reactor vertical combinado

Material de carga	Residuo atmosférico ligero, de Arabia, crudo (74D-4021)	Equilibrio de purgado 23°C	Equilibrio de purgado 23°C (1,25% C)	Fracción de + de 343°C + colas de 180 H-74	Residuo atmosférico ligero, de Arabia, crudo (74 D-4021)						
Catalizador	Equilibrio de purgado 23°C	Equilibrio gastado 23°C (1,25% C)	Equilibrio de purgado 23°C	Equilibrio de purgado 23°C	Equilibrio de purgado 23°C						
Permanencia del catalizador, tiempo, segundos	4,27	5,18	8,00	5,65	5,51	7,72	10,88	15,51			
Relación de catalizador/pe tróleo	0,98	1,001	0,875	1,071	1,078	1,092	1,092	0,882			
O.F.P. (kg/cm ² abs.)	535	528,8	537,2	524,4	525,5	535,5	538,8	537,7			
mezcla	55,31	63,97	70,33	50,41	47,73	66,53	67,54	72,67	72,91	73,28	75,33
Conversionión de la carga	45,52	53,63	55,94	43,54	40,64	48,76	44,84	44,97	60,26	58,92	58,96
Porcentaje en volumen conversión en gasolina	9,10	8,41	9,79	7,38	7,21	12,21	13,90	15,19	11,57	12,15	12,83
Porcentaje en volumen C ₄ + gasolina	4,48	5,81	7,19	4,00	3,79	7,48	8,32	9,81	6,56	6,85	7,36
Porcentaje en volumen C ₅ + gasolina	6,70	7,63	9,19	5,92	6,11	8,07	10,74	14,34	8,69	9,60	10,82
Porcentaje en volumen C ₄ gas seco	16,46	15,56	14,98	15,25	16,19	13,40	13,04	12,02	19,85	19,72	19,37
% en peso coque	28,23	20,46	14,69	34,33	36,08	19,97	19,13	15,34	6,85	6,85	7,36
% en volumen ACEL* (343°C p. eb.)											
% en volumen 343°C + colas											

←-----2,0 -----> 0,75 0,75 ←----- 2,7 -----> Reactores verticales combinados para nuevo procedimiento

Conversion de la carga	55,31	63,97	70,33	50,41	47,73	66,53	67,54	72,67	72,91	73,28	75,33
Porcentaje en volumen conversión en gasolina	45,52	53,63	55,94	43,54	40,64	48,76	44,84	44,97	60,26	58,92	58,96
Porcentaje en volumen C ₄	9,10	8,41	9,79	7,38	7,21	12,21	13,90	15,19	11,57	12,15	12,83
% en peso gas seco	4,48	5,81	7,19	4,00	3,79	7,48	8,32	9,81	6,56	6,85	7,36
% en peso coque	6,70	7,63	9,19	5,92	6,11	8,07	10,74	14,34	8,69	9,60	10,82
% en volumen	16,46	15,56	14,98	15,25	16,19	13,40	13,04	12,02	19,85	19,72	19,37
ACI* (343°C p. eb.)	28,23	20,46	14,69	34,33	36,08	19,97	19,43	15,31	6,85	6,66	5,27
% en volumen 343°C + colas	87,2	88,1	89,2	88,8	88,7	89,8	89,9	89,7	89,1	89,1	89,0
Propiedades de los productos	18,2	16,3	13,1	20,3	-	5,4	5,4	2,6	16,6	16,7	16,2
N.O. C ₅ + gasolina (R + O)	9,90	9,57	8,98	10,82	-	7,86	7,86	7,16	9,75	9,70	9,65
ACL g API	71,7	76,3	82,5	66,7	-	220	220	220	180H74	220	220-137
% en peso de hidrógeno	80	79	78	74	76	135	136	137	220-135	220-136	220-137
% en peso aromáticos	7/1	6/30	6/29	6/17	6/18	11/4	11/8	11/9			
Experimento n°											
Fecha del experimento,											
1976											

* ACL = aceite combustible ligero.

1 Los datos de rendimiento del reciclado de más de
243°C sobre un catalizador depurado por combustión, están
representados gráficamente en la figura 2. Estas curvas
muestran que deben evitarse altas relaciones de cataliza-
5 dor/aceite, debido a la dependencia lineal de la producción
de coque catalítico con la proporción de catalizador/petró-
leo. La conversión en coque disminuye el rendimiento de ga-
solina y de aceite combustible ligero.

10 Los datos de rendimiento para los experimentos de
un solo paso, se comparan en la figura 3 con el rendimiento
combinado de la operación combinada de la presente inver-
ción. Con el nuevo procedimiento de esta invención se obtie-
nen aumentos de rendimiento en gasolina de 2,5 a 3,5% en vo-
lumen. La figura 4 indica un aumento de rendimiento del
15 4,5% en volumen de aceite combustible. En las condiciones
utilizadas en estos tres casos (craqueo de reciclado con rela-
ciones de catalizador/petróleo de 7,7, 10,9 y 15,5), la can-
tidad de colas de más de 343°C procedentes de una pasada de
craqueo de reciclado es solamente de 4 a 7% en volumen de la
20 alimentación de nueva aportación.

 Como se muestra en la tabla 2, el índice de octa-
no de la gasolina de un experimento en reactor vertical com-
binado, es idéntico (dentro de la reproducibilidad de $\pm 0,3$
IO), al de un experimento de craqueo, de alto grado de con-
25 versión, de un solo paso, pero el aceite combustible tiene
un contenido de hidrógeno considerablemente mayor (mayor
densidad y menor concentración de aromáticos) que proporcio-
na su mayor calidad.

Ejemplo 2

30 El material de alimentación es un residuo atmosférico
24049

1 rico, ligero, de Arabia, sometido a tratamiento de hidrogenación suave. La composición de éste y de las colas de fraccionador de más de 343°C, después del paso inicial, con un bajo grado de conversión, sobre un catalizador desactivado, se dan en la tabla 3. El paso de bajo grado de conversión ha separado el 99% de los metales y el 97% del carbono Conradson (94% de los asfaltenos).

Tabla 3

Composición y propiedades del material de alimentación y del reciclo, del ejemplo 2

	<u>Alimentación de nueva aportación</u>	<u>Reciclo de + de 343°C</u>
% en volumen de alimentación de nueva aportación	100	29,5
API	21,5	18,6
% en peso de hidrógeno	12,1	10,1
% en peso de azufre	1,0	1,5
% en peso de nitrógeno	0,16	0,13
% en peso de níquel	2,1	<0,05
% en peso de vanadio	2,2	<0,05
Residuo de carbono Conradson	5,2	0,59
Asfaltenos	1,9	0,41
C_A	19	33
Peso molecular	515	357
Destilación: P.E.I.	635	641
1% en peso	649	650
5	674	667
10	700	681
20	746	704
30	785	725
40	831	748
50	889	771
60	954	801
65	1000	817
70	---	835
80	---	887
90	---	953

1

Los datos de craqueo en reactor vertical se dan en la tabla 4, para este material de carga, en experimentos de alto grado de conversión, de un solo paso, y para experimentos de bajo grado de conversión, con breve tiempo de permanencia del catalizador desactivado, así como una comparación con un tiempo de permanencia breve con un catalizador de gran actividad. Los datos de conversión del reciclo de más de 343°C, se dan también para una relación de catalizador/petróleo. El catalizador de gran actividad es el mismo catalizador comercial de 61 FAI utilizado en el ejemplo 1, mientras que el catalizador desactivado es el mismo catalizador, que contiene 0,86% de C procedente de un experimento anterior y que tiene una actividad de 49 FAI.

5

10

15

20

25

24049

Tabla 4

Rendimientos del residuo sometido a tratamiento de hidrogenación, en reactor vertical separado y en reactor vertical combinado

Material de carga	Residuo atmosférico, ligero, de Arabia, CHD									Fracción de más de 343°C + coque de 180 H-70	Residuo atmosférico ligero, de Arabia, CHD (135-790)
	Equilibrio depurado por combustión 23°C			Equilibrio depurado por combustión 23°C			Equilibrio gasado 23°C (0,86% C)				
Catalizador											
Tiempo de permanencia del catalizador, segundos	-----1,8-----			0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	-----3,3-----	
Relación en peso catalizador/petróleo O.P.P. (kg/cm ² abs.)	4,51	4,61	6,65	4,00	5,92	8,26	6,07	5,98		19,66	
Tmezcla	0,987	0,973	0,959	0,994	0,973	0,966	0,987	1,008		1,001	
Conversion de la carga	538,8	540,5	538,3	538,8	538,3	538,3	537,7	538,3		537,2	
% en volumen conversión en gasolina	69,39	71,09	75,12	53,14	61,74	68,16	54,91	56,74		75,47	79,00
% en volumen C ₅ + gasolina	62,23	62,31	63,19	46,53	52,90	57,21	47,81	50,01		43,20	62,75
% en volumen de C ₄	10,39	12,22	14,57	8,41	10,61	12,79	9,26	9,16		17,65	14,40
% en peso gas seco	4,59	5,29	5,64	3,73	4,24	5,18	3,80	4,09		10,27	7,12
% en peso coque	5,86	5,89	7,01	5,41	6,27	6,82	5,16	5,01		16,03	9,74
% en volumen de ACL (343°C p. eb.)	14,86	15,57	14,73	14,14	13,52	13,55	14,19	13,72		10,84	16,92
% volumen 343°C + coque	15,76	13,33	10,15	32,72	24,74	18,29	30,90	29,53		13,69	4,04
Propiedades de los productos											
I.O. C ₅ + gasolina (R+0)	89,2	89,3	89,0	89,0	89,5	89,7	89,6	89,8		90,4	89,9
ACL ° API	20,0	-	15,9	22,7	20,9	19,4		22,6		4,8	18,9
% en peso hidrógeno	10,01	-	8,89	10,57	10,15	10,02		10,50		7,39	9,91
% en peso aromáticos	74,3	-	81,0	66,8	70,7	75,1		67,4			
Experimento nº	180H 36	180H 34	180H 35	180H 65	180H 66	180H 67	180H 68	180H 70		220-141	180H-70+ 220-141
Fecha del experimento, 1976	3/18	3/16	3/17	5/27	5/28	6/1	6/2	6/3		11/17	

para nuevo
tratamiento

Relación en peso catalizador/petróleo O.P.P. (kg/cm ² abs.)	4,51	4,61	6,65	4,00	5,92	8,26	6,07	5,98	19,66
mezcla	0,987	0,973	0,959	0,994	0,973	0,966	0,987	1,008	1,001
Conversión de la carga	538,8	540,5	538,3	538,8	538,3	538,3	537,7	538,3	537,2
% en volumen conversión en gasolina	69,39	71,09	75,12	53,14	61,74	68,16	54,91	56,74	75,47
% en volumen C ₅ + gasolina	62,23	62,31	63,19	46,53	52,90	57,21	47,81	50,01	43,20
% en volumen de C ₄	10,39	12,22	14,57	8,41	10,61	12,79	9,26	9,16	17,65
% en peso gas seco	4,59	5,29	5,64	3,73	4,24	5,18	3,80	4,09	10,27
% en peso coque	5,86	5,89	7,01	5,41	6,27	6,82	5,16	5,01	16,03
% en volumen de ACL (343 ²⁰ p. eb.)	14,86	15,57	14,73	14,14	13,52	13,55	14,19	13,72	10,84
% volumen 343 ²⁰ + colas	15,76	13,33	10,15	32,72	24,74	18,29	30,90	29,53	13,69
Propiedades de los productos									
I.O. C ₅ + gasolina (R+O)	89,2	89,3	89,0	89,0	89,5	89,7	89,6	89,8	90,4
ACL 2 API	20,0	-	15,9	22,7	20,9	19,4	22,6		4,8
% en peso hidrocarburo	10,01	-	8,89	10,57	10,15	10,02	10,50		7,39
% en peso aromáticos	74,3	-	81,0	66,8	70,7	75,1	67,4		
Experimento n°	180H 36	180H 34	180H 35	180H 65	180H 66	180H 67	180H 68	180H 70	220-141
Fecha del experimento, 1976	3/18	3/16	3/17	5/27	5/28	6/1	6/2	6/3	11/17

180H-70+
220-141

89,9
18,9

9,91

1 Estos datos están representados gráficamente en
la figura 5. El catalizador desactivado contribuye a que no
haya pérdidas de la selectividad para la gasolina sobre el
catalizador de gran actividad, depurado por combustión, pa-
5 ra bajos niveles de conversión. El catalizador coquificado
contribuye a que la gasolina tenga un mayor índice de octa-
no, en un tiempo de contacto breve. El rendimiento combina-
do del procedimiento en dos pasos es esencialmente igual al
del procedimiento convencional de un solo paso por reactor
10 vertical aunque el índice de octano de la gasolina es apro-
ximadamente de 1,5 unidades superior. Una relación muy ele-
vada de catalizador/petróleo, utilizada para el craqueo del
reciclo, ha contribuido a una alta producción de coque en
esta etapa. La reducción de la circulación del catalizador
15 en el reactor vertical único, reducirá la relación de cata-
lizador/petróleo y aumentará el rendimiento de gasolina, co-
mo se indicó en el ejemplo 1. En la figura 6 se muestra que
el rendimiento de aceite combustible ligero es de aproxima-
damente 2% en volumen superior al conseguido en una etapa,
20 de alto grado de conversión, de un solo paso, y su composi-
ción es más saturada (más alto contenido de hidrógeno y me-
nor ° API).

Hasta ahora, el craqueo catalítico de materiales
residuales ha tenido una aplicación limitada, debido a que
25 los rendimientos de gasolina eran bajos a causa de la alta
producción de coque y de gas. El haber hecho interesante el
craqueo de materiales residuales, ha llevado a los refinado-
res a tratar el material de alimentación para la separación
de los contaminantes (tratamiento hidrogenante o desasfalta-
do con disolventes). Estos métodos implican costosas unida-

1 des a presión o un tratamiento químico caro. El presente
concepto permite craquear catalíticamente el residuo atmos-
férico, con una gran selectividad, sin una etapa de trata-
miento previo.

5 Los expertos en la técnica reconocerán que el mé-
todo y la secuencia de etapas de contacto de esta inven-
ción, pueden ser utilizadas en disposiciones de zonas de
contacto muy diferentes. Por ejemplo, no es esencial que se
utilice una zona de contacto de reactor vertical único, aun
10 que ésta puede ser la disposición más eficaz para la combi-
nación deseada. La operación secuencial puede efectuarse en
zonas de contacto separadas o en disposiciones de recipien-
tes provistas de una zona de regeneración común.

15

20

25

24049

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:

1ª.- Un método para tratar una alimentación hidrocarbonada de elevado residuo de carbono y elevado contenido de metales en el que se convierten residuos hidrocarbonados de alto punto de ebullición, que contienen más de 3 partes por millón de equivalentes de níquel, de metales y asfaltenos formadores de coque, para producir componentes más deseables, de menor punto de ebullición, que comprende poner en contacto los residuos hidrocarbonados de alto punto de ebullición, que contienen contaminantes metálicos, con un catalizador desactivado por coque, durante un período de tiempo inferior a 2 segundos, a una temperatura que restringe la conversión de los residuos en gasolina y componentes de menor punto de ebullición, dentro del margen de 20 a 40 por ciento en volumen, separar un producto de la operación de conversión de los residuos para recuperar material de punto de ebullición mayor que la gasolina y que incluye una fracción de recirculación de más de 343°C, sustancialmente exenta de metales, y convertir la fracción de reciclaje de más de 343°C liberada de metales, en presencia de catalizador recientemente regenerado, a una temperatura de más de 510°C, con lo que se obtiene un alto nivel de conversión en gasolina y constituyentes hidrocarbonados de menor punto de ebullición, en el margen de 60 a 80% en volumen, proporcio-

1 nando, de este modo, un coque desactivado, que se utiliza
después para efectuar la conversión de los residuos hidro-
carbonados, tal como se ha citado arriba.

5 2^a.- El método de la reivindicación 1^a, en el
cual los residuos hidrocarbonados de alto punto de ebullición
están seleccionados de un grupo de materiales de ali-
mentación que consiste en residuos crudos, sin tratar, una
fracción de más de 343°C, obtenida de una operación de des-
tilación atmosférica de petróleo crudo, un producto hidro-
10 carbonado de esquistos bituminosos o de arenas alquitranosas,
y una porción de petróleo crudo, de margen de ebullición de
fracción amplia.

15 3^a.- El método de la reivindicación 1^a, en el
cual los residuos que contienen metal son una fracción de
más de 343°C, obtenida de una operación de destilación at-
mosférica de petróleo crudo.

20 4^a.- El método de la reivindicación 1^a, en el que
la etapa de craqueo de baja intensidad se efectúa en condi-
ciones que restringen la conversión de la alimentación en
gasolina e hidrocarburos de menor punto de ebullición, has-
ta menos del 30 por ciento en volumen, y la conversión de
la fracción hidrocarbonada de mayor punto de ebullición ob-
tenida de ella es de por lo menos un 60% en volumen.

25 5^a.- El método de la reivindicación 1^a, en el
cual la operación de craqueo se lleva a cabo en una única
zona de craqueo de reactor vertical, donde los residuos hi-
drocarbonados que contienen contaminantes metálicos se car-
gan a una suspensión ascendente de catalizador y productos
hidrocarbonados de la conversión de la fracción de recircu-
lación liberada de metales.

1

6^a.- El método de la reivindicación 1^a, en el cual las operaciones de craqueo separadas se llevan a cabo en zonas de craqueo separadas.

5

7^a.- El método de la reivindicación 1^a, en el cual las operaciones de craqueo separadas se efectúan en secuencia, y el catalizador se regenera para separar los depósitos carbonosos mediante combustión antes de la recirculación a la operación de craqueo secuencial.

10

8^a.- Un método para tratar una alimentación hidrocarbonada de elevado residuo de carbono y elevado contenido de metales.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

15

Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02 MAY 1979

P.A.

20

Alberto de Eizaburu
Por Poder,

25

24049

F C M

Figure 2

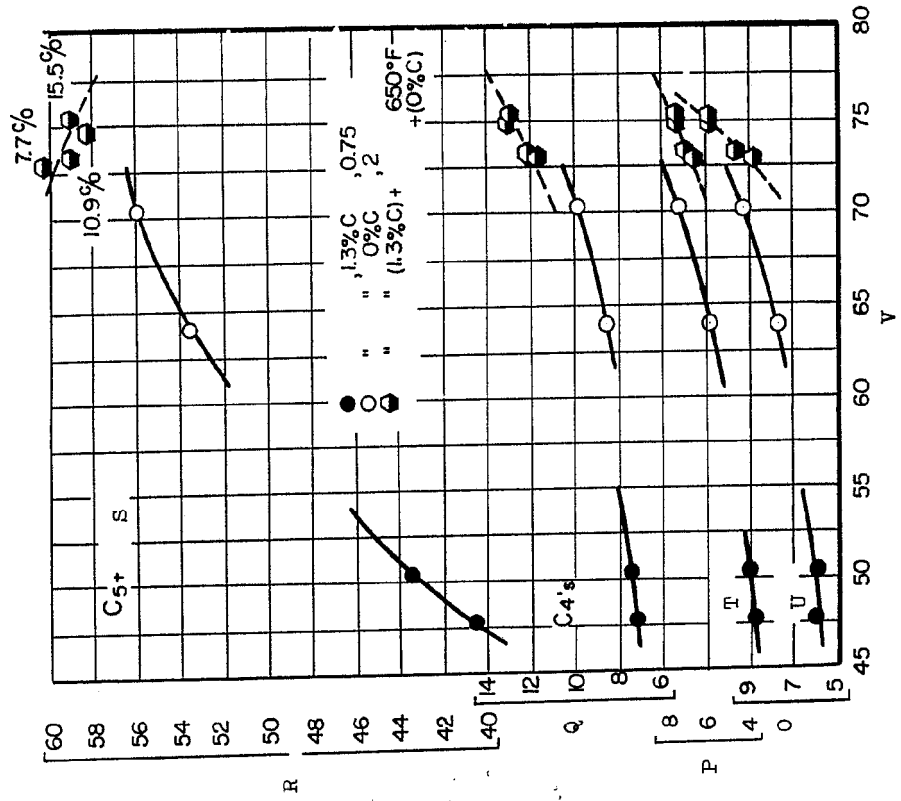
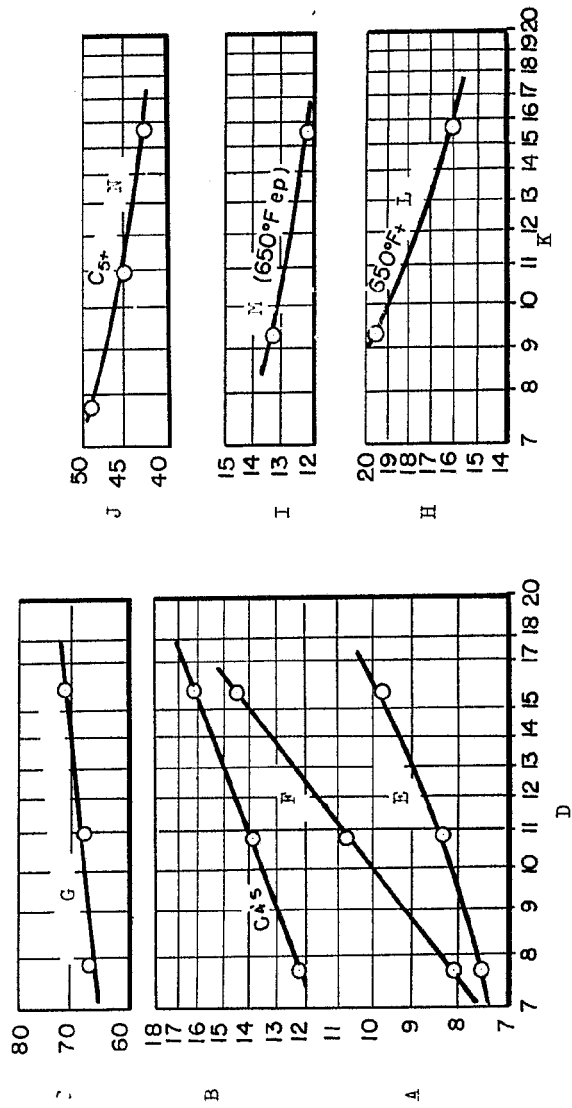


Figure 1



Alberto de Escobedo
 P. 100

Figure 1

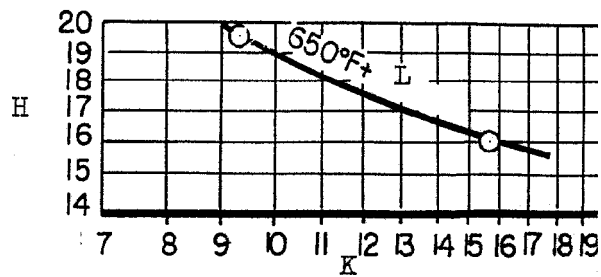
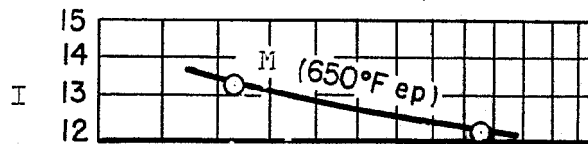
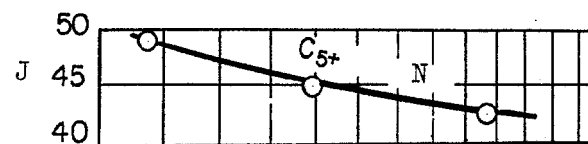
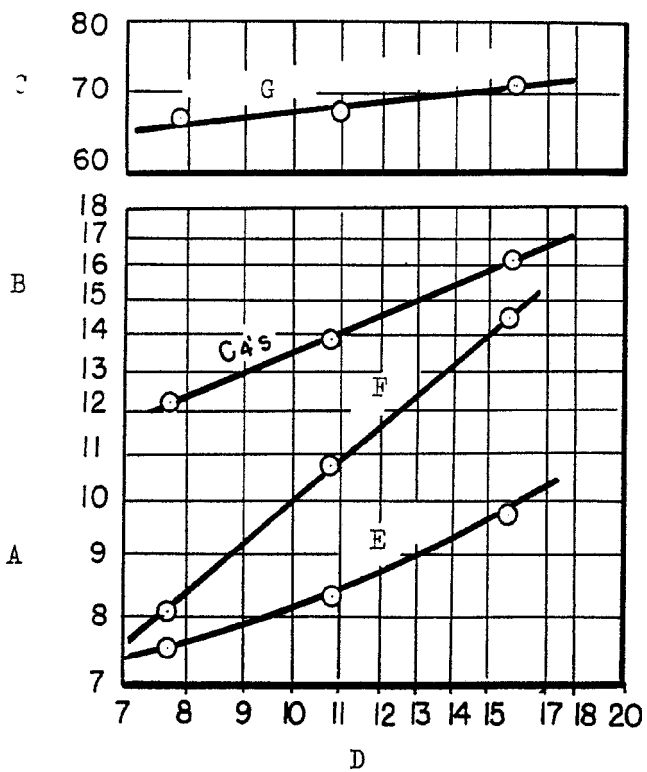
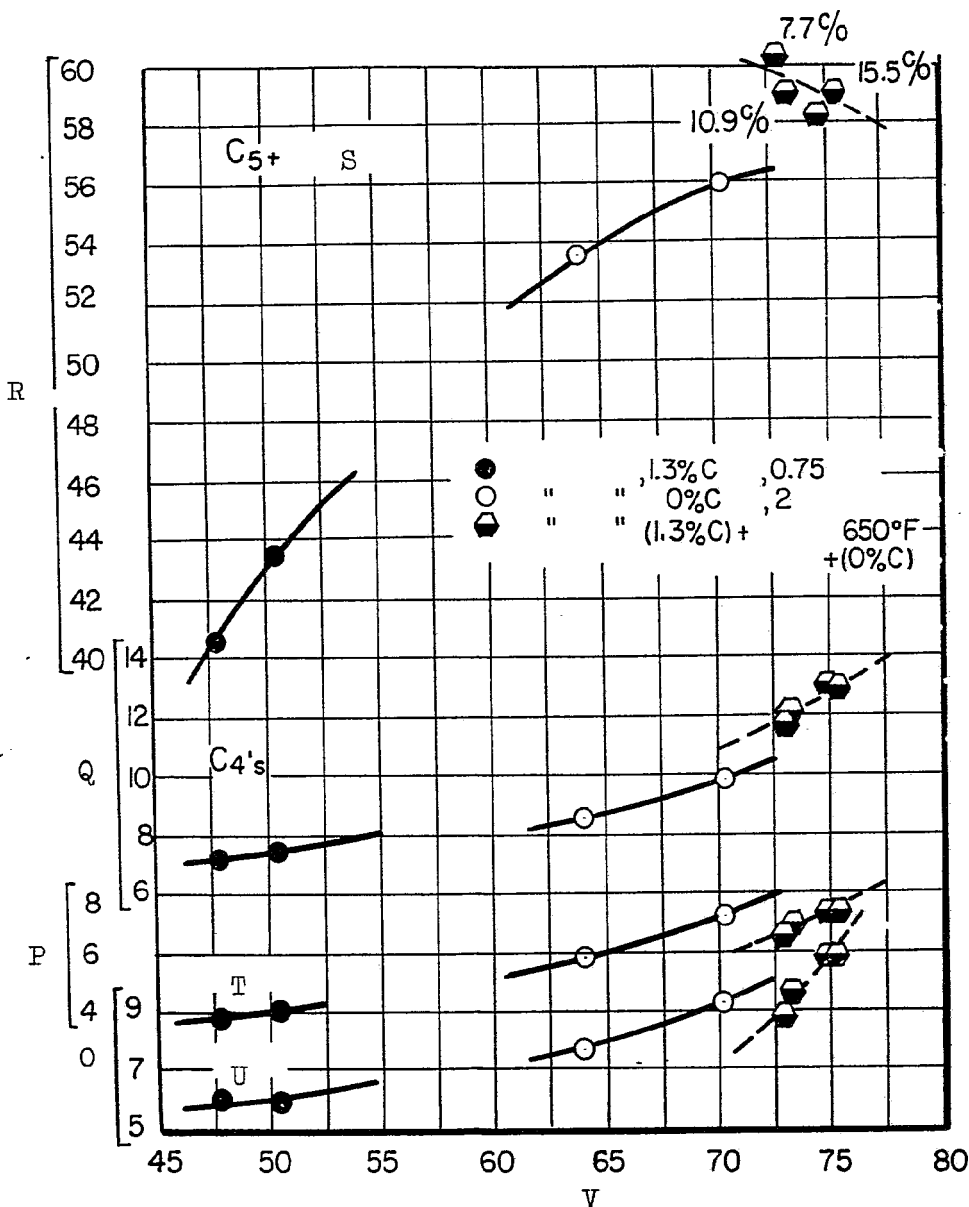
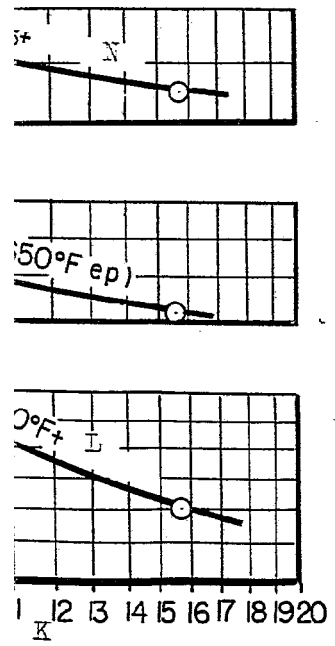
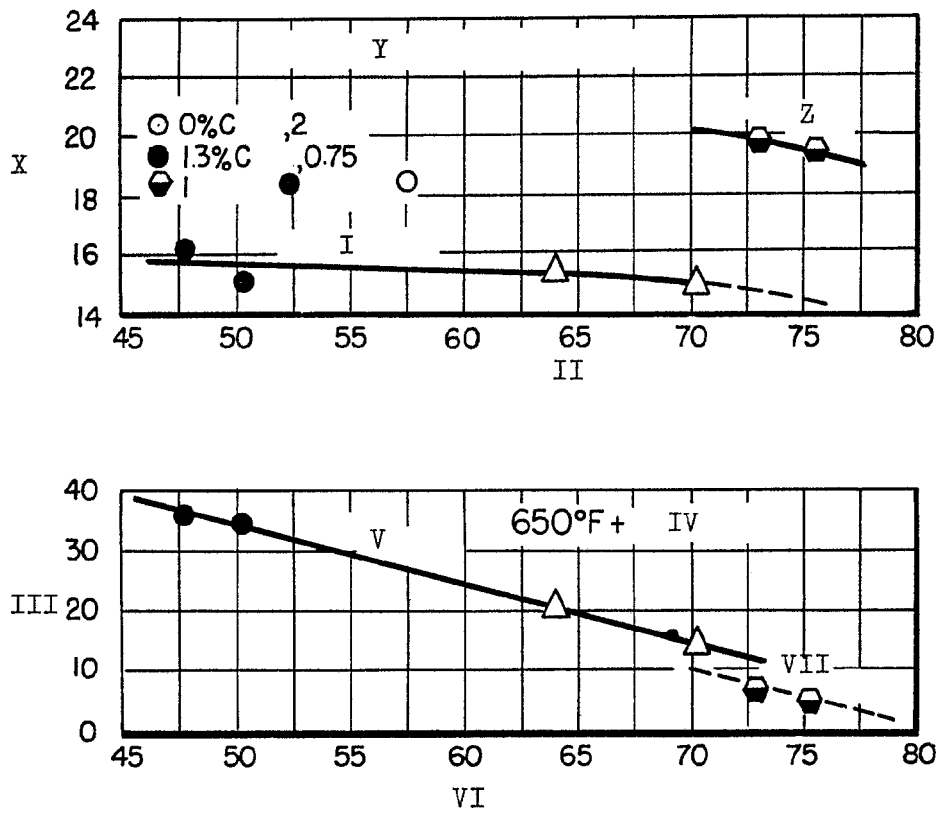


Figure 2



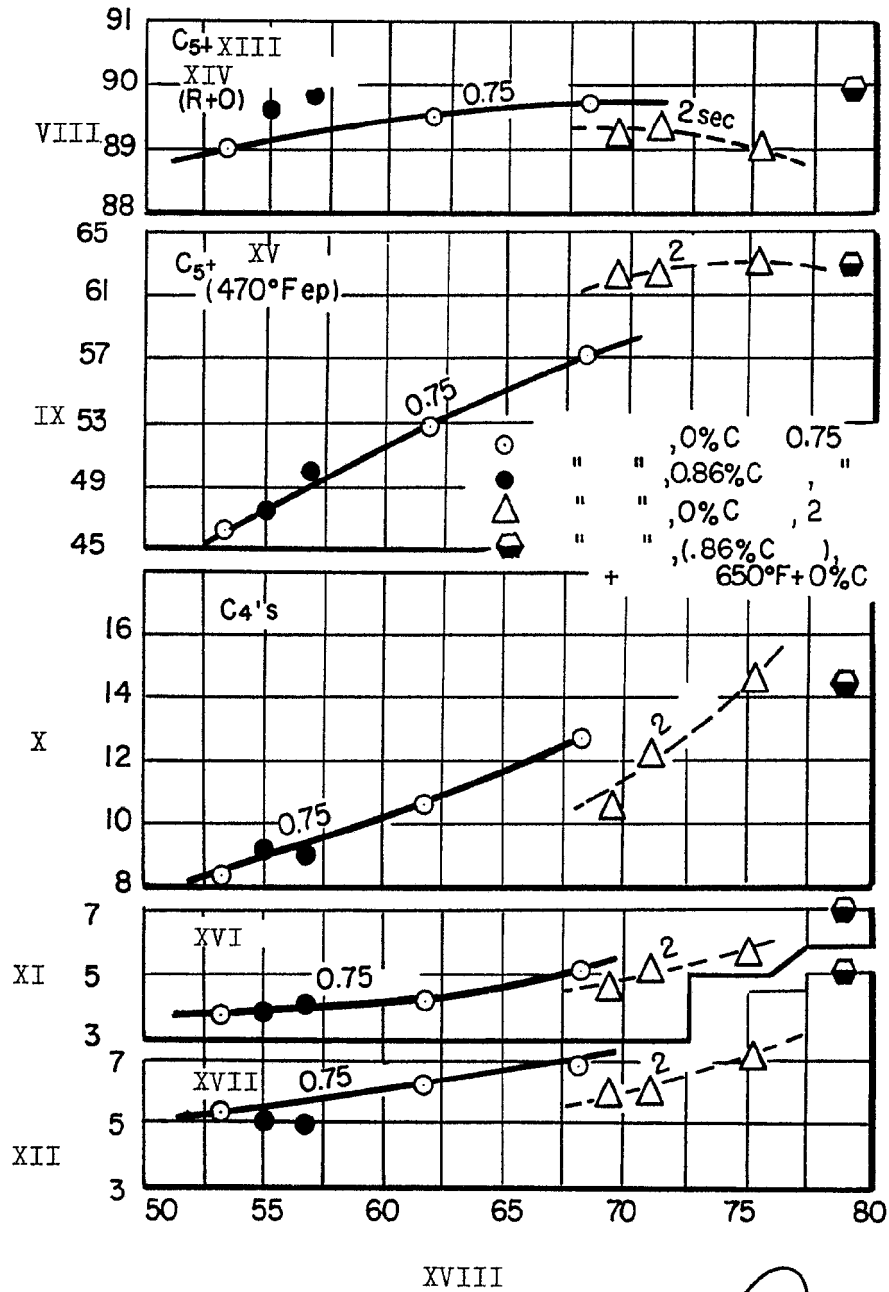
Alberto de Elizaburu
Por Poder

Figure 3



Handwritten signature

Figure 4



Handwritten signature

Figure 5

