

418097



P.- 55.336

Case 1540

Int. Cl.:	C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar: PATENTE DE INVENCION

por 20 años

A nombre de: UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

Entidad: norteamericana

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

Por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO CATALITICO CON HIDRO-  
GENO DE HIDROCARBUROS".

(Clase Internacional G 10g )



El tratamiento de hidrocarburos por paso con hidrógeno sobre lechos de catalizador, está descrito con detalle en la técnica anterior. Son ejemplos específicos el tratamiento de material de carga que hierve en la zona de ebullición de la nafta para  
5 eliminación de azufre y nitrógeno y para saturar las olefinas en la preparación de material de carga para una unidad de reformación catalítica, desulfuración de fracciones de gasoil y tratamiento con hidrógeno de aceite pesado.

Los procedimientos para los fines anteriormente descritos han sido llevados a cabo tradicionalmente utilizando un lecho  
10 fijo de catalizador contenido en uno o más recipientes de reacción. Este procedimiento tiene desventajas inherentes. Cuando se usa el catalizador en un sistema de lecho fijo, su actividad decae de modo que disminuye la calidad del producto a menos que se modifiquen  
15 las condiciones de reacción. Cuando no es posible por más tiempo mantener la calidad adecuada del producto, el catalizador debe ser reemplazado a la vez que el tratamiento es desviado a otro reactor "alternativo" o mientras se interrumpe el proceso. La desulfuración catalítica de aceites combustibles residuales es obstaculizada por  
20 ensuciamiento del catalizador por coque, metales separados del aceite, sal, óxido y otros desechos de la instalación. Además de reducir la actividad del catalizador, los depósitos de tales materiales aumentan la caída de presión en el reactor lo que da como resultado gastos de operación más altos e interfiere con la distribución  
25 uniforme de hidrógeno y de aceite a través del catalizador, con lo



que tiene lugar acanalamiento, puntos calientes y desactivación adicional del catalizador. Las interrupciones debidas a estos problemas son muy costosas debido a la pérdida de producción y al gasto del reemplazamiento del catalizador. Un procedimiento encaminado a evitar este problema en la técnica anterior, es el uso de reactores de protección antes del reactor de desulfuración principal. Estos reactores se usan sobre base "alternativa", lo que significa que solamente uno está en la corriente del proceso en cada momento, mientras que el otro está siendo regenerado o rellenado con catalizador nuevo. En el tratamiento de aceites crudos que contienen una elevada concentración de metales, la desactivación del catalizador debida al contenido de metales del aceite es un problema grave, como la desactivación debida al depósito de carbón sobre el catalizador, aún cuando ésta puede tener lugar en una proporción menor. La regeneración de un catalizador contaminado por metales separando por quemado el carbono no restaura la actividad original dado que los metales no son eliminados. Es un objeto de esta invención proporcionar un medio con lo que puede efectuarse el tratamiento hidrogenante de un aceite crudo residual que contiene metales, en base continua.

Por consiguiente la presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento hidrogenante catalítico de hidrocarburos, que tiene, por lo menos, dos reactores de lecho móvil operado con corrientes de hidrocarburos en serie, que comprende las etapas de:



- (a) hacer pasar un material de carga de hidrocarburo e hidrógeno a través de una primera zona de reacción de lecho móvil a la que se añade catalizador regenerado;
- 5 (b) hacer pasar el efluente de la primera zona de reacción a través de una segunda zona de reacción de lecho móvil a la que se añade catalizador de nueva aportación;
- (c) separar catalizador usado del fondo de dicha segunda zona de reacción;
- 10 (d) poner en contacto dicho catalizador usado con un gas que contiene oxígeno en una zona de regeneración con lo que se queman los depósitos de carbono acumulados y se forma catalizador regenerado;
- (e) hacer pasar una parte por lo menos del catalizador regenerado formado en la etapa (d) a dicha primera zona de reacción como dicho catalizador regenerado de la etapa (a).

15 El tratamiento hidrogenante se lleva a cabo en un sistema de dos reactores de lecho móvil que usa corrientes en serie del material de carga y dos corrientes en serie, invertidas, escalonadas, del catalizador entre los reactores para proporcionar la eliminación inicial de metales y purificación del material de carga en el primer reactor que contiene el catalizador usado, regenerado, y el resto del tratamiento hidrogenante en el segundo reactor que contiene el catalizador de nueva aportación. El procedimiento comprende las etapas de hacer pasar el material de carga de hidrocarburo e hidrógeno a través de la primera zona de reacción de

20

25 lecho móvil que contiene catalizador regenerado, hacer pasar el



5 efluente de la primera zona de reacción a través de la segunda zona de reacción que contiene catalizador de nueva aportación a la vez que se separa intermitentemente catalizador usado del fondo de la segunda zona de reacción, separar este catalizador usado del efluente de dicha segunda zona de reacción, poner en contacto el catalizador usado con un gas que contiene oxígeno para quemar los depósitos de carbono acumulados para regenerar con ello el catalizador, y hacer pasar dicho catalizador regenerado a la primera zona de reacción desde la que se envía el catalizador gastado a una  
10 unidad de recuperación de metales.

El material de carga de hidrocarburo y el hidrógeno entran al proceso a través de la tubería 1 situada en la parte superior del primer reactor 2 y pasan en sentido descendente a través del reactor para salir por la tubería 3 y transferirse al segundo reactor 4. Los productos tratados con hidrógeno salen del  
15 proceso por la tubería 5 para pasar a un separador a alta presión u otro tratamiento, según pueda ser apropiado. Se alimenta catalizador de nueva aportación al sistema a través de la tubería 6 por medio de la tolva de cierre 7 usada para igualar la presión sobre el catalizador antes de la admisión en el segundo reactor 4.  
20 Este catalizador viaja gradualmente en sentido descendente a través del reactor y, en calidad de catalizador usado, se separa desde el fondo del reactor a través de medios 8 y se alimenta a la tolva de cierre 9. El material catalítico separado se transporta  
25 después a través de la tubería 10 a la zona de regeneración 11



situada en una segunda tolva de cierre en la que el catalizador se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno, tal como el aire, que entra por medios que no se muestran. Después que ha tenido lugar la eliminación adecuada del carbono por oxidación en la zona de regeneración, el material catalítico se hace pasar en primer lugar por la tubería 12 a la tolva 13 y después se pone bajo presión a través de la tubería 14 a la tolva de cierre 15 situada en la parte superior del primer reactor. El catalizador añadido al primer reactor 2 a través de la tolva de cierre circula en sentido descendente a través del reactor en el que se efectúa la eliminación inicial de los metales del material de carga y se elimina el material en partículas, extraño. El catalizador agotado se separa a través de los medios 16 y entra en la tolva de cierre 17 para la separación del sistema de reactores y paso a la unidad de recuperación de metales. Con el fin de claridad y sencillez, no se han indicado los controles, válvulas, cambiadores de calor y otras partes de la instalación evidentemente necesarias. El dibujo y esta descripción del dibujo no se pretende en modo alguno que limiten la forma en que puede utilizarse el procedimiento.

La zona de regeneración puede comprender un lecho fluidizado, un lecho móvil similar a la zona de reacción, o un lecho fijo como se ha indicado previamente. Dentro de la extensión de esta invención se incluyen etapas adicionales tales como reducción y sulfuración del catalizador antes de su vuelta a la zona de reacción.

La reducción y la sulfuración pueden llevarse a cabo en la tubería



de transferencia 14 o en la tolva de cierre 15 o dentro del propio segundo recipiente de reacción.

El campo extenso de tratamiento hidrogenante se divide en tres subdivisiones principales. La primera es el tratamiento hidrogenante en el que se eliminan del material de carga materiales tales como azufre, nitrógeno y metales contenidos en diversas estructuras moleculares orgánicas, con muy poco craqueo molecular. La segunda subdivisión es el craqueo hidrogenante, en el que por lo menos el 50% del material de carga se craquea en componentes de peso molecular más pequeño, tal como la producción de una nafta a partir de un destilado pesado. La hidro-refinación se encuentra entre estos dos extremos y da como resultado cambios moleculares hasta a 10% de la alimentación junto con la eliminación de impurezas. Aún cuando existen muchas diferencias en las condiciones de tratamiento o catalizadores adecuados y esquemas de procesos para estas dos operaciones diferentes, ellas son básicamente semejantes en la mayoría de los aspectos.

Los catalizadores usados en estos procesos están compuestos típicamente de un metal base, que se define como un metal seleccionado del grupo que comprende níquel, hierro y cobalto, dispuesto sobre un soporte de óxido inorgánico. La fabricación y composición de estos catalizadores constituye una técnica por sí misma y no atañe directamente a la práctica del procedimiento de esta invención. Un catalizador típico puede contener de 0,1 a 10% aproximadamente de níquel u otro metal o una combinación de metales



del grupo de metales básicos, junto con otros metales tales como el molibdeno o el vanadio. El material básico del catalizador, será normalmente, un óxido inorgánico refractario tal como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de boro, etc, o combinaciones de cualquiera de estos materiales, en particular, alúmina en combinación con uno o más de los otros óxidos. La alúmina se encuentra habitualmente en exceso con una proporción en peso de alúmina a otros componentes comprendida entre 1,5:1 y 9:1 aproximadamente, y de preferencia entre 1,5:1 aproximadamente y 3:1 aproximadamente. La inclusión de una pequeña cantidad de sílice es muy común para aumentar la actividad global de craqueo del catalizador.

Las condiciones de tratamiento para cualquier operación de hidro-refinación vienen determinadas por la carga, el catalizador y los productos deseados. Un amplio intervalo de condiciones incluyen temperaturas de 260 a 538°C, presiones de 14,6 a 273 atm. y una velocidad espacial horaria de líquido, volumen por hora de líquido a 15°C por volumen de catalizador, de 0,5 a 5,0 aproximadamente. La temperatura exacta requerida del reactor viene determinada por la actividad del catalizador. En general, la presión de operación aumentará con el punto de ebullición del material que está siendo tratado. En todas las operaciones de tratamiento hidrogenante, las proporciones de circulación del hidrógeno son, aproximadamente de unos 178 a 4460 v/v, volúmenes de H<sub>2</sub> a 15°C, 1 atm. por volumen de aceites a 15°C. Esto aumenta la vaporización y mejora los resultados del tratamiento proporcionando hidrógeno para la



formación de amoniaco y sulfuro de hidrógeno a partir del nitrógeno y el azufre eliminados del material de carga y para la saturación de hidrocarburos olefínicos y el craqueo de moléculas grandes.

5 En el tratamiento de fracciones residuales de petróleo crudo, es común que se encuentren presentes en esta fracción metales, lo más comúnmente níquel y vanadio, a concentraciones que exceden de 100 ppm en peso. Estos metales son una impureza que debe ser eliminada antes del tratamiento ulterior o del uso del aceite

10 crudo. Esto se hace comúnmente en el mismo proceso en que se eliminan el azufre y el nitrógeno al someter a craqueo hidrogenante las moléculas largas térmicamente estables que contienen metales, quedando libres los átomos metálicos individuales. El metal liberado de este modo se acumula sobre el catalizador y ocasiona su desactivación eventual. El envenenamiento del catalizador por metales puede ser un problema tan grave como la desactivación ocasionada por

15 la deposición de carbono. Los metales depositados de este modo sobre el catalizador no son eliminados al quemar el carbono, de modo que es imposible regenerar este catalizador hasta una actividad igual a la del catalizador sin usar. El reemplazamiento eventual

20 del catalizador usado es un procedimiento que consume mucho tiempo, lo que elimina la presente invención.

Los catalizadores también son ensuciados por sales, óxidos, desechos de la instalación e impurezas en partículas existentes en el aceite combustible residual. Así pues el catalizador

25 actúa no sólo como catalizador sino también como medio filtrante



para el material cargado. Este fenómeno ocasiona interferencia con la distribución uniforme de hidrógeno y aceite a través del lecho catalítico, dando por resultado acanalamiento de la corriente de sustancias reaccionantes, puntos calientes y desactivación adicional del catalizador. Una caída de presión aumentada a través del reactor, que aumenta el costo de la operación, es también un resultado indeseable de esta acción de filtro. Las interrupciones debidas a estos problemas son muy costosas tanto por la pérdida de tiempo como por el costo del reemplazamiento del catalizador. Es un objeto directo de esta invención, una técnica para superar estas desventajas de los métodos de lecho fijo usados en la técnica anterior.

La corriente utilizada en la presente invención es una corriente en serie del material de carga a través de los dos reactores con movimiento del catalizador en una forma de semi-contracorriente de dos etapas, en la que el material de carga de nueva aportación se pone en contacto en primer lugar con catalizador usado regenerado. El movimiento del catalizador es por gravedad y por consiguiente confinado a una corriente en sentido descendente. El flujo a contracorriente total de las sustancias reaccionantes en fase líquida se usa rara vez en el tratamiento hidrogenante de aceites pesados debido a las malas conversiones y las velocidades aumentadas de desactivación del catalizador que resultan. Sin embargo, el flujo a contracorriente de aceite vaporizado, aún cuando molesto de efectuar con aceites pesados, sería deseable. Los beneficios de este sistema de lecho móvil incluyen procesos más largos



entre interrupciones, dictados sólo por problemas mecánicos o mantenimiento periódico, la eliminación de acumulaciones de la caída de presión, un producto más conveniente y la capacidad de eliminar sustancias contaminantes hasta un nivel más bajo con una cantidad  
5 igual de catalizador.

La invención comprende usar catalizador regenerado en un primer reactor de lecho móvil que es de volumen pequeño y que sirve como reactor de protección para el reactor principal del proceso de tratamiento hidrogenante de lecho móvil, que usa catalizador  
10 de nueva aportación. Para esta discusión, se define un reactor de lecho móvil como un reactor en el que se transfiere lentamente un lecho no fluidizado de catalizador desde un extremo del reactor al otro extremo, en un flujo similar al flujo limitado de las sustancias reaccionantes, mediante la adición de catalizador en el  
15 primer extremo y separación en el segundo. Se carga catalizador nuevo a la parte superior del segundo reactor, principal, y después de un periodo de permanencia determinado por los efectos de desactivación presentes en ambos reactores, se separa del fondo del reactor y se regenera. El procedimiento de regeneración proporciona  
20 la eliminación de las capas de coque acumuladas, del catalizador. Son etapas facultativas secundarias asociadas a esta regeneración, la reducción de los átomos del metal de base contenidos en el catalizador a partir de un estado oxidado que resulta de la combustión necesaria para eliminar el carbono, y la sulfuración de estos  
25 átomos metálicos para reducir la tendencia al craqueo de los me-



tales primarios. Aún cuando frecuentemente se desea craqueo en el proceso, los metales primarios tienen una actividad catalítica casi incontrolable que da como consecuencia resultados malos de tratamiento. El catalizador regenerado se alimenta después al primer reactor para usarle con el catalizador de craqueo inicial y como medio de filtración. El catalizador agotado se retira desde el fondo de esta primera zona de reacción y se envía a una unidad de recuperación de metales o sencillamente se desecha.

La deposición de carbono sobre el catalizador puede ocasionar desactivación a una velocidad mayor que el ensuciamiento del catalizador por la acumulación de metales eliminados del material cargado. En esta situación, los factores económicos de rendimiento del proceso y el costo del catalizador dictan que la regeneración del catalizador usado procedente del segundo reactor sea llevada a cabo a una velocidad mayor que la circulación del catalizador en el primer reactor. Por consiguiente, algunas porciones del catalizador regenerado podrían devolverse al segundo reactor en vez de ser cargadas al primer reactor. Esta velocidad de retorno del catalizador podría fijarse por las velocidades de desactivación relativas y la actividad promedia deseada de los dos lechos de catalizador que están relacionadas con factores tales como gastos generales, condiciones de tratamiento, vida media del catalizador, velocidad de devolución del catalizador al primer reactor y el tamaño físico relativo de los dos reactores. La complejidad de estas relaciones hace imposible en esta discusión describir una



devolución óptima del catalizador o velocidad de recirculación has  
ta no ceñirse a un catalizador, un material de carga, una especi-  
ficación del producto y un tamaño de reactores específicos.

5 El reverso de la situación anterior tiene lugar cuan-  
do la velocidad de ensuciamiento del catalizador por deposición  
de metales es muy grave comparada con la acumulación de carbono.  
Para mantener la actividad catalítica deseada en el primer reactor,  
puede ser necesario cargar catalizador de nueva aportación tanto  
en el primero como en el segundo de los reactores.

10 La recirculación del catalizador separado del primer  
reactor al primer reactor después de regeneración, puede ser apro-  
piada en los casos especiales de la puesta en marcha del proceso  
con ambos reactores cargados con catalizador de nueva aportación o  
con una acumulación muy grande de coque en el primer reactor.

15 La adición y separación de catalizadores de las zonas  
de reacción se efectúa en una tolva de cierre que comprende un vo-  
lumen encerrado entre dos válvulas. En la etapa de adición, se de-  
ja caer catalizador procedente de la parte superior a la tolva de  
cierre, se cierra la válvula superior, se iguala la presión exis-  
tente en la tolva de cierre con la zona de reacción y se abre la  
20 válvula del fondo. De este modo puede añadirse intermitentemente  
catalizador a cada reactor y retirarse de ellos, sin trastornar el  
proceso por cambios en la presión o temperatura de la zona de reac-  
ción.

25 También puede usarse una tolva de cierre como zona de



regeneración entre los dos reactores. En funcionamiento, el catalizador entra en la zona de regeneración que después se cierra herméticamente, y se hacen pasar sobre el catalizador aceite arrastrado separado y un gas que contiene oxígeno. Debido a su elevada temperatura tiene lugar espontáneamente la ignición y se separan por quemado el residuo de hidrocarburos y las capas de coque. La temperatura del catalizador que se está regenerando no debe dejarse que exceda de 454 a 482°C. Se evitan los efectos indeseables de llamaradas y las elevadas temperaturas que resultan, mediante el empleo juicioso de purgas de nitrógeno de la tolva de cierre antes de la regeneración, y la dilución del aire usado en la regeneración por nitrógeno o gases de combustión recirculados. La concentración de oxígeno del gas usado para regenerar el catalizador se mantiene normalmente por debajo de 1 a 2% aproximadamente.

Después del proceso de regeneración, el metal contenido en el catalizador se encuentra en un estado altamente oxidado. El catalizador puede alimentarse directamente al primer reactor en este punto. Sin embargo, es deseable llevar a cabo la reducción y sulfuración gradualmente en condiciones y velocidades controladas que producen una actividad catalítica aumentada sobre la obtenida mediante la inserción directa del catalizador en la zona de reacción. La reducción puede llevarse a cabo haciendo pasar un gas tal como hidrógeno o metano sobre el catalizador, a una temperatura elevada, para utilizar el oxígeno combinado con metal en un proceso de combustión. Después de esta etapa el catalizador se pone en



contacto con una sustancia que contiene azufre tal como sulfuro de hidrógeno o un aceite de ciclo ligero que contiene azufre. Un procedimiento de sulfuración especialmente preferido es humedecer previamente con un aceite de ciclo ligero durante unas 18 horas a una temperatura de unos 150°C, una presión de 137 atmósferas y una velocidad de circulación de hidrógeno de 890 V/V y elevar después la temperatura a 232°C durante unas 32 horas o hasta que se forma una concentración de equilibrio de H<sub>2</sub>S. El material de carga se corta después en el proceso, se interrumpe la circulación de aceite de ciclo ligero y se eleva el reactor hasta la temperatura necesaria para efectuar el tratamiento hidrogenante deseado. En la presente invención, el material de carga no se pondría en contacto con el catalizador, como es lógico, hasta que hubiera sido transferido a la zona de reacción. El método de sulfuración escogido depende del aumento de actividad derivado, comparado con los costos aumentados y las velocidades comparativas de desactivación debidas a la deposición de metales y de coque. Se prefiere la sulfuración, pero la presente invención puede ser practicada sin una etapa separada de sulfuración.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de agosto de 1972, bajo el N° 282.999, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25  
  
23-X-73



## REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presenten 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:

10 1ª.- Un procedimiento para el tratamiento catalítico con hidrógeno de hidrocarburos, que tiene por lo menos dos reactores de lecho móvil hechos funcionar con una corriente de hidrocarburo en serie, que comprende las etapas de: (a) hacer pasar un material de carga e hidrógeno a través de una primera zona de reacción de lecho móvil a la que se añade catalizador regenerado;

15 (b) hacer pasar efluente de la primera zona de reacción a través de una segunda zona de reacción de lecho móvil a la que se añade catalizador de nueva aportación; (c) separar el catalizador usado del fondo de dicha segunda zona de reacción; (d) poner en contacto dicho catalizador usado con un gas que contiene oxígeno en una zona de regeneración, con lo que se queman los depósitos de carbono acumulados y se forma catalizador regenerado; (e) hacer pa

20 sar una parte al menos del catalizador regenerado formado en la etapa (d) a dicha primera zona de reacción en calidad de dicho catalizador regenerado de la etapa (a).

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se hace pasar una parte al menos del catalizador regenerado formado en la etapa (d) a la segunda zona de reacción de lecho





móvil.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª en el que el material de carga contiene, en peso, por lo menos 200 ppm de azufre y 200 ppm de nitrógeno.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el material de carga tiene un contenido de metales mayor de 150 ppm, en peso.

10 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el material de carga comprende un material que tiene un punto de ebullición comprendido entre 93 y 260°C.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el material de carga tiene un punto de ebullición inicial superior a 204°C.

15 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que los reactores se mantienen a una temperatura de 260 a 454°C.

20 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que los reactores se mantienen a una presión de 14,6 atmósferas a 273 atmósferas.

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el catalizador comprende un metal seleccionado del grupo que consta de níquel, hierro, cobalto y vanadio soportado sobre una base de un óxido inorgánico.

25 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la regeneración se efectúa en una





zona de alojamiento con un lecho estacionario de catalizador.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que la regeneración se efectúa en un lecho móvil de catalizador.

5 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª en el que la regeneración se efectúa en un lecho fluidizado de catalizador.

10 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª en el que por lo menos una parte del catalizador separado de la primera zona de reacción, se regenera y devuelve a la primera zona de reacción.

14ª.- Un procedimiento para el tratamiento catalítico con hidrógeno de hidrocarburos.

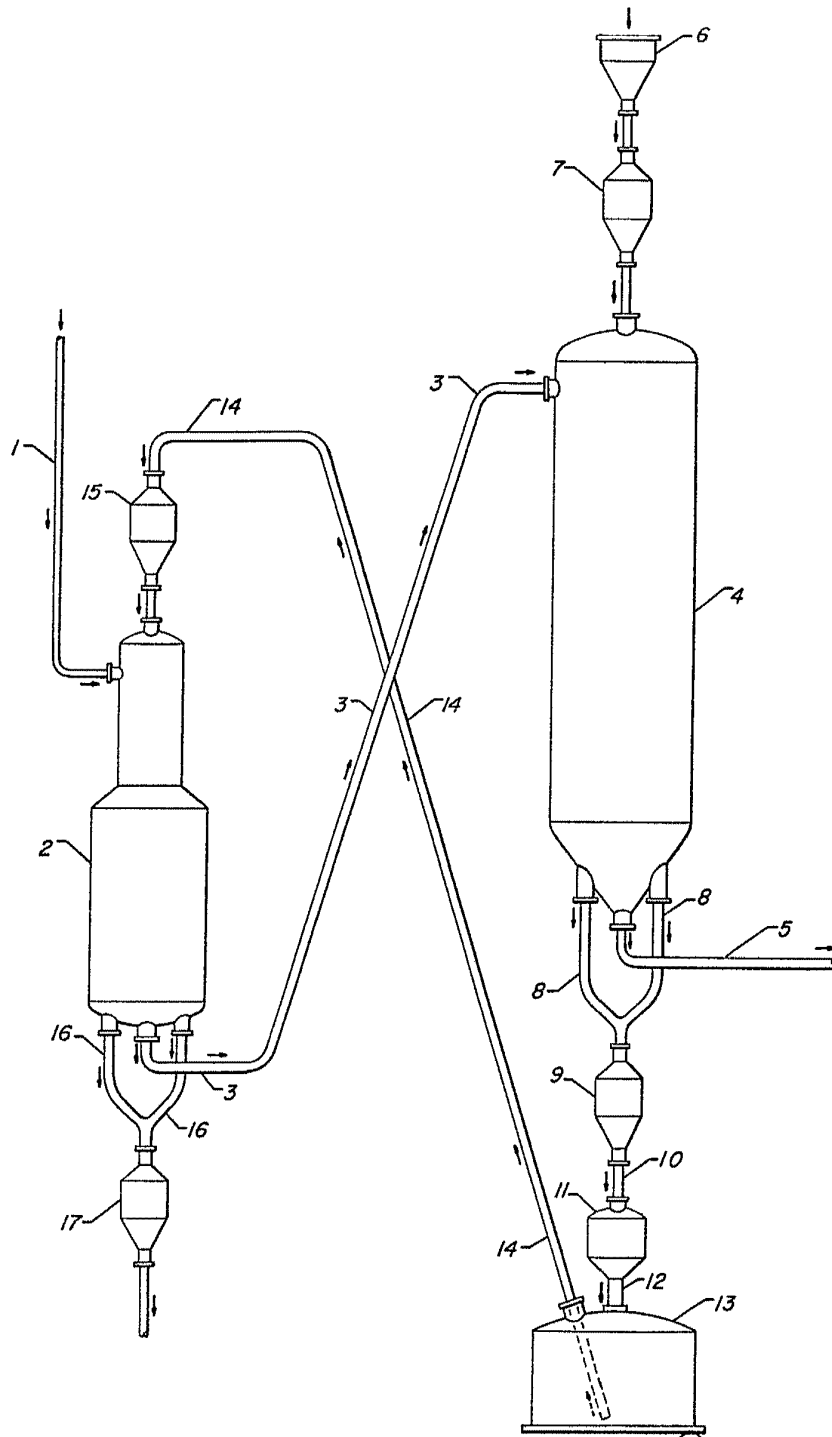
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, - 2 NOV. 1973  
P. A. Alberto de Elzaburo  
Por Poder



2



Alfonso de Riquelme  
Por Fidei