

418098

22



P- 55.337

Case 1541

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

C10G

Para solicitar PATENTE DE INVENCION en España 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 MEJORADO DE TRATAMIENTO CON HIDROGENO  
DE UN MATERIAL DE CARGA DE HIDROCARBURO PESADO"

(Clase Internacional C10g)



Las técnicas y los catalizadores para el tratamiento con hidrógeno en fase mixta están muy desarrolladas en la técnica anterior.

5 Sin embargo, la técnica anterior emplea lechos fijos de catalizador con regeneración periódica del lecho catalítico total existente en el reactor o el reemplazamiento periódico de lecho catalítico total. Por lo tanto hasta ahora no ha sido problema el flujo libre de catalizador en un reactor en el cual se encuentre presente un hidrocarburo pesado en forma de un líquido. Sin embargo, si se hace un intento de sacar partido de las ventajas bien conocidas del tratamiento en lecho móvil tal como se aplica al tratamiento con hidrógeno en fase mixta, se presentan serios problemas. El catalizador empleado al tratar un hidrocarburo pesado se recubre inevitablemente con un residuo inherente del hidrocarburo pesado cuando éste es retirado de un reactor en funcionamiento. Este residuo impide los intentos para transportar hidráulicamente el catalizador y retarda el flujo del catalizador que entra y sale del reactor. El residuo también aumenta la cantidad de materia que debe ser quemada del catalizador durante la regeneración del catalizador, aumentando la dificultad de controlar la temperatura de la zona de regeneración. Los catalizadores recubiertos con aceite caliente con con-

10

15

20

25



tenidos elevados de azufre y metales presentan graves riesgos de fuego y explosión después de la retirada de un reactor. Estos problemas han impedido el desarrollo de tratamientos con hidrógeno de lecho móvil en fase mixta. Un objeto del presente invento es resolver estos problemas.

Por consiguiente, el presente invento proporciona, en un tratamiento con hidrógeno de un material de carga de hidrocarburo pesado que pone en contacto un lecho móvil descendente de catalizador en un recipiente de reacción en donde al menos una porción de los reactivos presentes se encuentran en fase líquida y el catalizador de nueva aportación se añade intermitentemente al recipiente de reacción, y el catalizador utilizado se retira desde el fondo del recipiente de reacción, la mejora que comprende : (a) hacer pasar una cantidad del catalizador utilizado y el material de hidrocarburo desde el fondo del lecho del catalizador hasta una zona de separación; (b) limpiar el material de hidrocarburo del catalizador poniendo en contacto el catalizador con un hidrocarburo líquido ligero en la zona de separación.

Una realización preferida del invento se muestra en el dibujo en donde en una operación de tratamiento con hidrógeno un hidrocarburo pesado e hidrógeno son admitidos por la tubería 1 hasta el recipiente de reacción



2 que encierra la zona de reacción 3. El efluente del reactor es retirado a través de la tubería 20. La corriente de hidrocarburo es continua e independiente del flujo intermitente del catalizador a través del

5 reactor. El catalizador de nueva aportación entra en el sistema a través de la tubería 4 y la válvula 5 que conducen a una tolva de bloqueo 6 de igualización de presión. Las válvulas 5 y 7 aislan la tolva de bloqueo 6 e impiden el flujo de hidrocarburo desde el reactor

10 hacia la tubería 4. Puede emplearse cualquier tolva de bloqueo que proporcione la introducción y la retirada del catalizador sin perturbar el procedimiento. A tiempos previamente seleccionados, pequeñas cantidades de catalizador en la tolva de bloqueo pasan a través de

15 la válvula 7 y la tubería 8 para entrar en la zona de reacción 3. El catalizador sale del sistema a través de la tubería 9 y la válvula 10. Se retiran intermitentemente cantidades iguales de catalizador en el recipiente de separación 11 con la retirada simultánea e inevitable de una parte de hidrocarburo líquido de la zona de

20 reacción, Luego se cierra la válvula 10 para aislar la zona de separación de la zona de reacción y el material de limpieza se hace pasar a través de la zona de separación. El material de limpieza entra a través de la tubería

25 ría 12 y sale a través de la tubería 14. El flujo de ma-



terial de limpieza se controla por las válvulas 13 y  
15. Si la tolva de bloqueo no se lleva a la presión  
del reactor antes de la apertura de la válvula 10, el  
catalizador y el aceite pesado serán forzados hasta  
5 el tubo ascendente 16. Para lavar este tubo interna-  
mente, y cualquier catalizador que se encuentre den-  
tro de él, el hidrocarburo ligero debe alimentarse a  
la zona de separación a través del tubo ascendente. En  
una realización preferida, después de que el material  
10 de hidrocarburo pesado ha sido retirado del catalizador,  
el flujo de limpieza se detiene y se hace pasar una co-  
rriente de gas seco a través de la zona de separación  
para eliminar el material de limpieza del catalizador.  
El catalizador seco y de fluidez libre puede entonces  
15 expulsarse hidráulicamente por presión de la zona de  
separación a través del tubo ascendente 16 y la válvu-  
la 17 hasta una zona de regeneración.

No se pretende que la descripción y el dibu-  
jo esquemático limiten el presente invento, El lavado  
20 del hidrocarburo pesado del catalizador puede realizar-  
se alternativamente en una zona dentro del recipiente  
de reacción inmediatamente debajo de la zona de reac-  
ción por una limpieza posterior o en una tolva de blo-  
queo adicional separada de la zona de reacción por vál-  
25 vulas adicionales. La tubería 18 se muestra como un me-



5 dio mediante el cual un flujo, controlado por la válvula 19, de hidrocarburo ligero puede inyectarse en el recipiente 2 para limpiar el catalizador antes de su retirada del recipiente 2. Las etapas de secado o purga subsiguientes pueden realizarse en otros recipientes distintos de la zona de separación. Muchas válvulas, dispositivos de control y otros aparatos no están representados en el dibujo.

10 El procedimiento del invento es especialmente aplicable al tratamiento con hidrógeno de hidrocarburos pesados en donde se encuentran presentes reaccionantes líquidos o un residuo de reaccionantes solubles que se acumula sobre el catalizador suficientemente para impedir el flujo del catalizador como cuando se compara con su flujo en estado seco.

15 El amplio campo del tratamiento con hidrógeno hydroprocessing se divide en tres subdivisiones principales. El primero es el tratamiento con hidrógeno propiamente dicho (hydrotreating) en donde un material tal como azufre, nitrógeno y metales contenidos en diversas estructuras moleculares orgánicas son eliminados del material de carga con muy poco craqueo molecular. La segunda subdivisión es el craqueo con hidrógeno (hydrocracking), en donde una parte sustancial del material de carga es craqueada en componentes de menor pe



so molecular, tal como en la producción de nafta a partir de un destilado pesado. El refino con hidrógeno (hydroredining) está entre estas dos subdivisiones extremas y da como resultado cambios en el peso molecular de hasta un 10% de la alimentación junto con la eliminación de impurezas. Aunque hay muchas diferencias en las condiciones del tratamiento o en los catalizadores adecuados y los esquemas de flujo para estas operaciones diferentes son básicamente semejantes en muchos aspectos y de hecho pueden realizarse simultáneamente en una operación empleando reactores diferentes o mas de un catalizador en un único reactor.

Estos procedimientos han sido realizados tradicionalmente empleando un lecho fijo de catalizador en uno o más recipientes de reacción. Este método tiene inconvenientes inherentes. Dado que el catalizador envejece, su actividad declina disminuyendo la calidad del producto a no ser que se modifiquen las condiciones de reacción. Cuando esto no es posible más tiempo, para mantener la calidad del producto adecuada, el catalizador debe reemplazarse mientras que el tratamiento o bien se detiene totalmente o se pone en funcionamiento otro reactor. La desulfuración catalítica de aceites residuales, fuel-oils y aceites producidos a partir de pizarra o carbón es complicada por el ensuciamiento del catalizador por el





se define como un reactor en donde un lecho no fluidizado de catalizador se transfiere lentamente desde un extremo del reactor al otro extremo, en un flujo similar al flujo de tapón, mediante la adición de catalizador a un extremo y la retirada en el otro extremo.

Las ventajas del sistema de lecho móvil han conducido a su utilización en la reformación de gasolina a presiones de 8 a 21 atmósferas, siendo mantenidos en fase vapor todos los hidrocarburos. Cuando se tratan aceites pesados, las temperaturas excesivas requeridas para vaporizar el aceite, especialmente a presiones elevadas, dan como resultado un flujo en dos fases. El catalizador seco es de mucha mayor fluidez libre que el catalizador recubierto con aceite y por lo tanto el movimiento del catalizador no ha sido hasta ahora un problema en estas instalaciones de aceite ligero.

Los catalizadores utilizados en estos procedimientos están compuestos típicamente de un metal de base, seleccionado del grupo que consiste en níquel, hierro y cobalto, soportados sobre un soporte de óxido inorgánico. La fabricación y composición de estos catalizadores es una técnica por sí conocida y no está directamente vinculada a la práctica del procedimiento de este invento. Un catalizador típico puede contener des-



de aproximadamente 0,1 a 10% de níquel u otro metal o una combinación de metales del grupo del metal base, además de otros metales u óxidos de metales tales como molibdeno o vanadio. El soporte es generalmente un óxi-  
5 do inorgánico refractario tal como alúmina, sílice, óxido de zirconio, u óxido de boro, o combinaciones de cualquiera de estos materiales, particularmente la alúmina en combinación con uno o mas de los otros óxidos. La alúmina es usualmente el componente predominante con  
10 una relación en peso en el catalizador de 1,5:1 a 9:1, preferiblemente 1,5:1 a 3:1. La inclusión de sílice es un método común para aumentar la actividad craqueante del catalizador dado que la sílice por si misma es un catalizador de craqueo eficaz.

15 Las condiciones de tratamiento están determinadas por la alimentación, el catalizador y los productos deseados. Un margen amplio de condiciones incluye temperaturas de aproximadamente 260 a 538°C, presiones de aproximadamente 21,4 atm. a 273 atm. y una velocidad  
20 espacial horaria de líquido, volumen por hora de líquido alimentado a 15°C por volumen de catalizador, VEHL, de 0,5 a aproximadamente 5. La temperatura del reactor requerida está determinada por la actividad del catalizador. Como regla general, la presión de trabajo aumenta  
25 con el punto de ebullición del material que se está tra-



tando. En el tratamiento con hidrógeno propiamente dicho, la circulación de hidrógeno es aproximadamente de 178 a 4.460 V/V, volúmenes de  $H_2$  a  $15^{\circ}C$  y 1 atmósfera por volumen de aceite a  $15^{\circ}C$ . Esto aumenta la vaporización del aceite, dando como resultado un mejor rendimiento y proporciona hidrógeno para la formación de amoníaco y sulfuro de hidrógeno a partir del nitrógeno y el azufre eliminados del material de carga, y para la saturación de los hidrocarburos olefínicos y el craqueo de moléculas complejas grandes. El consumo de hidrógeno puede variar entre aproximadamente 17,8 a 178 V/V durante el tratamiento con hidrógeno propiamente dicho y hasta aproximadamente 535 V/V durante el craqueo con hidrógeno.

El catalizador de nueva aportación puede ser o bien catalizador totalmente nuevo o catalizador regenerado que se añade a un lecho móvil descendente de catalizador.

El catalizador usado, es decir el catalizador retirado de la zona de reacción utilizado en el tratamiento de un hidrocarburo pesado, se recubre inevitablemente con un residuo de hidrocarburo. Hidrocarburo pesado significa cualquier mezcla de hidrocarburo o compuesto que tenga un punto de ebullición inicial superior a  $260^{\circ}C$  o cualquier fracción de petróleo que tenga un punto de



destilación del 50% superior a 204°C. Cuando el catalizador se separa a través de la tolva de bloqueo, los huecos, entre el catalizador son llenados con este hidrocarburo. Su presencia es indeseable debido a que aumenta la dificultad encontrada en el transporte del catalizador, y en el procedimiento de regeneración del catalizador este hidrocarburo debe ser quemado y produce cantidades indeseables de calor. Se puede dejar que este hidrocarburo sea escurrido del catalizador, pero debido a la elevada viscosidad de los hidrocarburos pesados, éste es un método lento y relativamente ineficaz. Las temperaturas superiores a 454-482°C son indeseables en la regeneración de la mayoría de los catalizadores y éstas no están muy por encima de la temperatura del catalizador en la zona de reacción. Por consiguiente, el carbono depositado en el catalizador es suficiente para generar bastante calor para sobrepasar estas limitaciones de temperatura y es indeseable cualquier hidrocarburo líquido.

En una realización preferida el catalizador limpiado se seca con una corriente rica en hidrógeno seco, o un gas que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno o metano, o una corriente rica en nitrógeno seco, y el catalizador secado se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno para eliminar por combustión el material carbonoso del catalizador.



En un sistema de lecho móvil que no impli-  
ca regeneración del catalizador, la retirada del ca-  
talizador desde el reactor en un estado recubierto con  
aceite es un importante riesgo de seguridad. El aceite  
5 caliente y el catalizador con un contenido elevado de  
metal y azufre es una sustancia peligrosa capaz de en-  
trar espontáneamente en ignición. Por esta razón, el  
empleo del método del presente invento también es desea-  
ble, incluso cuando la regeneración no se realice, an-  
10 tes de exponer el catalizador al aire. El invento puede  
incluir tanto el secado como el enfriamiento del cata-  
lizador después de la operación de limpieza con hidro-  
carburo ligero.

La mejora del presente invento reside en el empleo  
15 de un fluido hidrocarburado ligero para limpiar el hi-  
drocarburo pesado del catalizador, seguido por el seca-  
do del catalizador con una corriente gaseosa para eli-  
minar el hidrocarburo ligero. La operación de limpieza  
puede ser realizada inmediatamente después de que el ca-  
20 talizador sea retirado de la zona de reacción, y el ma-  
terial de limpieza de hidrocarburo ligero puede ser de-  
vuelto a la zona de reacción a través del conducto de  
paso por el cual fue retirado el catalizador de la zona  
de reacción.

25 La zona de separación en la cual se realiza



la limpieza se encuentra normalmente fuera del recipiente de reacción debido a que el coste de los grandes recipientes de alta presión exige que solamente se incluyan dentro los dispositivos absolutamente esenciales. La zona de separación puede comprender una sección del reactor principal debajo del punto en el cual se retira el efluente del reactor. Una placa perforada o parrilla opcional puede estar instalada en el reactor en calidad de separación física entre las dos zonas para impedir el flujo descendente del hidrocarburo pesado y para inducir mejor la limpieza o extracción en la zona de separación. La corriente de limpieza de hidrocarburo ligero podría pasar ascendentemente sobre el catalizador en esta zona de separación antes de su retirada del reactor para producir catalizador de fluidez libre relativamente suelto que es más fácil de transferir a la tolva de bloqueo. El grado de separación física requerido para impedir que grandes cantidades de hidrocarburo pesado fluya a la zona de separación puede ser mantenido en un mínimo mediante el uso de bien una zona de separación de un diámetro largo y comparativamente pequeño o bien mediante un flujo ascendente continuo mayor del hidrocarburo ligero.

El material de limpieza de hidrocarburo ligero puede ser cualquier corriente disponible que disuel-



va fácilmente el hidrocarburo o residuo pesado. En el tratamiento con hidrógeno propiamente dicho un material de limpieza preferido es una nafta ligera, tal como un corte de materia prima para gasolina. Cuando se emplea una zona de separación en el interior del reactor, el material de limpieza puede ser recirculado hasta ser recuperado del efluente de la zona de reacción por fraccionamiento. Esta exigencia en aumento en el sistema de fraccionamiento es una consideración para decidir la situación y diseño de la zona de separación. Una zona circundada por una tolva de bloqueo requiere menos limpieza o menos fraccionamiento dado que solamente el hidrocarburo pesado arrastrado contamina el material de limpieza. Una segunda consideración es la esperada dificultad de separar catalizador del reactor. Cuando se tratan aceites muy pesados, tales como las fracciones de fondo de la torre de vacío, puede ser deseable limpiar el catalizador en el recipiente de reacción y en una tolva de bloqueo externa. La velocidad del catalizador vuelto hacia abajo es importante puesto que la aglomeración del catalizador aumenta con el tiempo de permanencia. El carbono y otros residuos acumulados se disminuyen cuando se hace circular catalizador mensualmente en oposición a los períodos de operación de lecho fijo normales de hasta un año.

Dependiendo del tipo de material que se trate



en el reactor, la operación de limpieza puede también realizarse en una tolva de bloqueo, empleando tanto una corriente de gas de alta velocidad como una limpieza con hidrocarburo volátil en una operación de dos etapas en donde la mayoría del hidrocarburo se separa del catalizador mediante una corriente gaseosa seguida por la operación de limpieza para disolver el hidrocarburo restante. Con este método de dos etapas, las necesidades de fraccionamiento son menores dado que es más pequeña la cantidad de hidrocarburo pesado que se disuelve en el material de limpieza. Si se usa hidrógeno o vapor de agua en calidad de gas de separación, el efluente de separación se envía a un separador de baja presión, que se encuentra usualmente en las unidades de tratamiento con hidrógeno, para recuperar el hidrocarburo pesado. Cuando la separación se realiza a la presión del sistema, el hidrógeno o el otro gas pueden cargarse en la tolva de bloqueo y se deja que escape a través de la tubería de retirada del catalizador hacia el reactor y de aquí hasta el separador de alta presión.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de Agosto de 1972, bajo el número 283.000, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.



## 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:

10 1<sup>a</sup>.- Un procedimiento mejorado de tratamiento con hidrógeno de un material de carga de hidrocarburo pesado, que pone en contacto un lecho móvil descendente de catalizador en un recipiente de reacción en donde al menos una parte de los reaccionantes presentes se encuentran en fase líquida y el catalizador de nueva aportación se añade intermitentemente al recipiente de reacción y el catalizador usado se retira desde el fondo del recipiente de reacción, en donde la mejora comprende: (a) hacer pasar una cantidad de catalizador usado y material de hidrocarburo desde el fondo del lecho del catalizador hasta una zona de separación; (b) limpiar el material de hidrocarburo del catalizador poniendo en contacto el catalizador con un hidrocarburo líquido ligero en la zona de separación.

25 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en donde la zona de separación se encuentra dentro del recipiente de reacción.

13-10-73

- 17 -





3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde la zona de separación se encuentra dentro de una tolva de bloqueo exterior al recipiente de reacción.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en donde la zona de separación se encuentra por debajo del punto en el cual se retira el efluente del reactor y una placa perforada separa la zona de separación del lecho móvil del catalizador.

10 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en donde el hidrocarburo se separa del catalizador en la zona de separación por contacto de dicho catalizador con una corriente gaseosa de elevada velocidad para separar la mayor parte del hidrocarburo seguida por un contacto de dicho catalizador con una corriente de limpieza de hidrocarburo ligero líquido.

15 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en donde el catalizador limpiado se seca haciendo pasar una corriente de gas sobre el catalizador.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en donde el catalizador limpiado y secado se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno para eliminar por combustión el material carbonoso del catalizador.

25 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en donde el catalizador se seca con una corriente gaseosa





seleccionada del grupo que consiste en corriente rica en hidrógeno seco, hidrógeno, corriente de sulfuro de hidrógeno y metano, y una corriente rica en nitrógeno seco.

5                    9ª.- Un procedimiento mejorado de tratamiento con hidrógeno de un material de carga de hidrocarburo pesado.

10                   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.

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

22 OCT. 1973

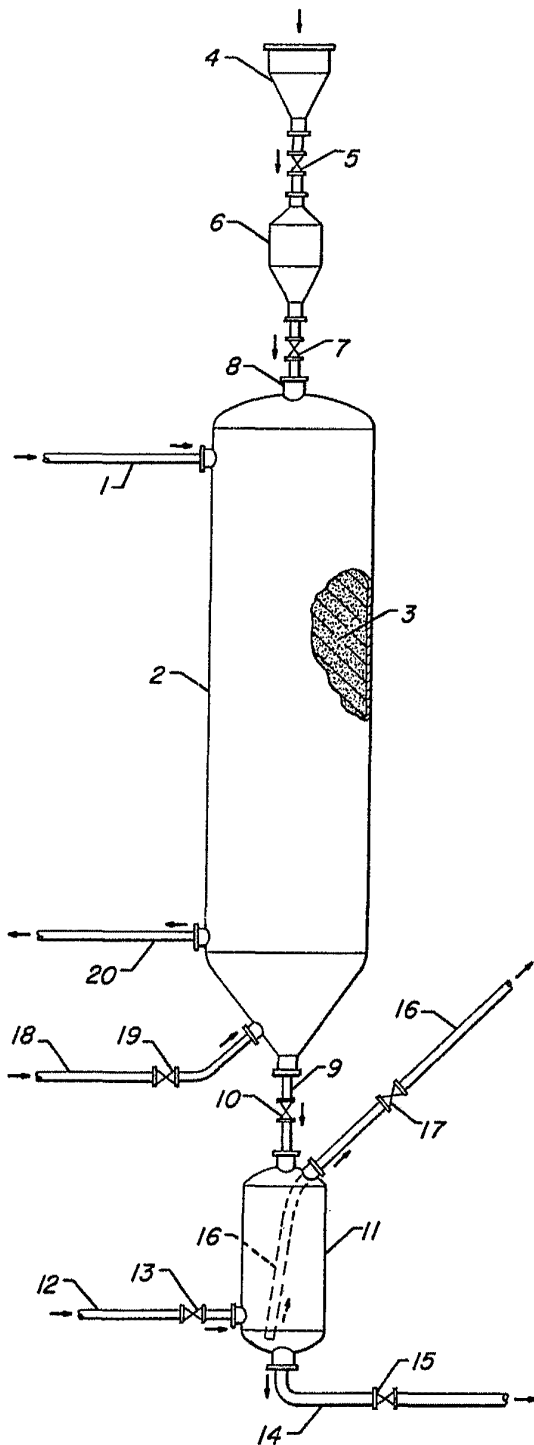
Madrid,

Alberto de Elizaburu  
P.A. Por Encargo

13-10-73 CAL

- 19 -

22 OCT 1977



Alberto de Lizasoain  
Ingeniero