

P.- 55.781

K 6634 SPA Div.



419997

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATS-  
CHAPPIJ B.V. (antes SHELL INTERNATIONALE  
RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.)

F.E. 19-1-76

entidad holandesa

nl. Cl. CIO G

establecida en ~~Carel van Bylandtlaan~~ 30, La Haya,  
Holanda

por: "UN APARATO APROPIADO PARA EL TRATAMIENTO CATA-  
LITICO CONTINUO DE ACEITES HIDROCARBONADOS"

18.10.73



419997

5 El presente invento se refiere a un aparato para el tratamiento catalítico de aceites hidrocarbonados, procedimiento que es el objeto de la solicitud de patente española Nº 411.784 de la que éste es divisional.

10 En procedimientos para el tratamiento catalítico de aceites hidrocarbonados la actividad de los catalizadores utilizados disminuye al prolongarse la utilización. La velocidad de dicha disminución de actividad depende de la naturaleza del catalizador, de la naturaleza de la materia prima de alimentación hidrocarbonada y de las condiciones del proceso. Correspondientemente la velocidad puede ser lenta y la reducción de la actividad del lecho de catalizador hasta niveles económicos inaceptables puede durar uno o dos años o puede ser rápida y dichos niveles pueden ser alcanzados en un cierto número de horas. Entre estos dos extremos existe todo un margen de velocidades de desactivación.

15 20 En procesos catalíticos en los cuales es alta la velocidad de disminución de actividad del catalizador, se hace necesaria una frecuente regeneración del catalizador de manera que el tiempo de regeneración se hace una proporción sustancial del tiempo en que el material está en circulación.

419997



La consiguiente pérdida de producción no puede en general ser aceptada y por lo tanto se han desarrollado sistemas de reactores alternativos o de funcionamiento oscilante para hacer posible que continúe la producción en uno o más reactores al tiempo que uno o varios otros reactores estén siendo regenerados. Estos sistemas, sin embargo, dan lugar a instalaciones relativamente grandes y complicadas y por lo tanto son costosos. Por consiguiente, un objeto de este invento es crear un procedimiento continuo para el tratamiento catalítico de aceites hidrocarbonados que se lleva a cabo en uno o más reactores a los que se añade catalizador de nueva aportación y se retira catalizador gastado durante el funcionamiento. De este modo es posible mantener un proceso catalítico continuo que tiene una actividad de catalizador sustancialmente constante.

A las temperaturas y presiones a que trabajan tales procesos catalíticos aparecen problemas con respecto a la descarga de catalizador desde el reactor durante el funcionamiento y con respecto a la separación de catalizador desde aceites hidrocarbonados líquidos y gaseosos y la introducción y retirada de estos últimos del reactor. Por lo tanto otro objeto de este invento es crear un procedimiento



419997

en el cual estas operaciones se puedan llevar a cabo sin dificultades.

5 El procedimiento continuo para el tratamiento catalítico de aceites hidrocarbonados, comprende hacer pasar un aceite sobre un lecho de catalizador dentro de un reactor, cuyo fondo contiene un embudo de descarga de catalizador que incorpora un tamiz en un lugar por encima de la salida del embudo, siendo introducido catalizador de nueva aportación por la parte superior del lecho de catalizador y siendo retirado catalizador gastado por el fondo del mismo.

10

15 El procedimiento que se realiza en el aparato del presente invento puede ser utilizado para trabajar en fase gaseosa o para trabajar en fase líquida o para trabajar en parte en fase gaseosa y en parte en fase líquida. La alimentación de aceite es introducida o bien por la parte superior del reactor y pasa en flujo descendente sobre el lecho de catalizador o es introducida por el fondo del reactor y pasa en flujo ascendente sobre el lecho de catalizador. En el primer caso el aceite pasa a través del reactor en flujo en isocorriente con el catalizador y el producto es separado del catalizador y retirado del reactor a través del tamiz y en el

20

25

18.10.73

419997



último caso el aceite es introducido en el lecho de catalizador a través del tañiz, pasa en flujo en con tracorriente, con relación al catalizador y el produc to es retirado por la parte superior del reactor.

5 Cual de los dos modos de trabajo sea el que se emplee dependerá de la naturaleza del proceso catalítico particular implicado.

El procedimiento realizado en el aparato del invento puede ser empleado para una gran variedad de tratamientos catalíticos continuos de aceites hidrocarbonados.

Ejemplos de tales tratamientos son craqueo, reforma, polimerización, alcoholación e isomerización catalíticos. Es particularmente apropiado el procedimiento para el hidrotreatmento catalítico de aceites hidrocarbonados en el que el aceite es hecho pasar juntamente con un gas que contiene hidrógeno sobre el lecho de catalizador. Dichos hidrotreatmentos incluyen, sin ninguna limitación, hidrogenación, hidrocraqueo, hidrodeshulfuración y/o hidrodeshnitricación.

El hidrotreatmento catalítico de aceites hidrocarbonados que se encuentran al menos en parte en fase líquida se lleva a cabo ventajosamente de acuerdo con el presente procedimiento. Correspondien

18.10.73



419997

5 temente, la materia prima de alimentación de aceite  
puede comprender aceites hidrocarbonados de alto pun  
to de ebullición tales como aceites destilados o re  
siduales obtenidos de la destilación a la presión  
atmosférica o en vacío de petróleo crudo. Aceites  
pesados obtenidos por craqueo catalítico o térmico  
de fracciones de petróleo son también materias pri  
mas de alimentación muy apropiadas para los procesos  
de hidrotreamiento llevados a cabo de acuerdo con  
este invento.

10 En una realización particular el pro  
cedimiento puede ser empleado ventajosamente para  
la eliminación de contaminantes metálicos desde un  
aceite residual y para la hidrodeshidrosulfuración del mis  
mo.

15 Tal como es sabido, los aceites resi  
duales contienen diferentes componentes, que contie  
nen metal y libres de metal, de alto peso molecular  
que poseen un efecto perjudicial sobre la actividad  
del catalizador en el proceso de hidrodeshidrosulfuración  
al que es sometido el aceite residual. Los componen  
tes que contienen metal más importantes son compues  
tos que contienen níquel y vanadio, y de los compo  
nentes libres de metal tienen importancia resinas,  
25 compuestos poliaromáticos y asfaltenos. La deposi-

419997



5 ción de los compuestos de metal pesado y la forma-  
ción de coque provocada en particular por los asfal-  
tenos reducen gravemente la capacidad del cataliza-  
dor para convertir los compuestos que contienen azu-  
fre en el aceite residual. En la hidrosulfura-  
ción en lecho fijo de aceites residuales la conta-  
minación del catalizador por metales requiere que  
el proceso sea interrumpido periódicamente de mane-  
ra que el catalizador pueda ser reemplazado. Estas  
10 interrupciones periódicas pueden hacerse frecuentes  
en el caso de aceites residuales gravemente contami-  
nados y dan como resultado un trabajo muy eficaz.

La aplicación del procedimiento como  
una etapa preliminar en un procedimiento para la hi-  
15 drodesulfuración de aceites residuales proporciona  
muy convenientemente un método para trabajar de modo  
continuo y eficaz. En dicho procedimiento la ali-  
mentación de aceite residual es ventajosamente ali-  
mentada en primer término a uno o más reactores que  
20 realizan el proceso de acuerdo con el invento, en  
los cuales los contaminantes metálicos existentes en  
el aceite son reducidos de modo sustancial y el con-  
tenido de azufre del aceite es preferiblemente dis-  
minuido. Luego el aceite sustancialmente desprovis-  
25 to de metal es alimentado a uno o más reactores de



419997

hidrodesulfuración en lecho fijo en los que el aceite  
es hidrodesulfurado. El reactor o reactores que rea-  
lizan el presente procedimiento actúan por lo tanto  
como reactores de protección para los reactores de  
5 lecho fijo al eliminar la mayoría de los contaminan-  
tes metálicos que de otro modo envenenarían el cata-  
lizador en los últimos. El presente procedimiento  
es capaz de proporcionar un suministro continuo de  
aceite residual, desembarazado de metal en un grado  
10 sustancialmente constante, a los reactores de lecho  
fijo que por lo tanto son capaces de trabajar duran-  
te periodos de tiempo muchísimo más largos sin rege-  
neración y/o sin reemplazamiento del catalizador que  
lo que en caso contrario sería posible.

15 Además, dado que el catalizador en el  
reactor o reactores de protección es retirado de mo-  
do continuo o periódico y reemplazado por cataliza-  
dor de nueva aportación se excluye la posibilidad de  
obstrucción del lecho de catalizador en el reactor  
20 o reactores de protección. Lo mismo ocurre con el  
reactor o reactores siguientes de hidrodesulfuración  
en lecho fijo, dado que éstos son hechos trabajar so-  
bre una materia prima de alimentación sustancialmen-  
te desembarazada de metales.

25 El suministro y la retirada de cata-

19.10.73

419997



lizador se efectúan usualmente de modo periódico pero en ciertos casos pueden ser continuos.

5 En el primer caso el suministro de catalizador de nueva aportación puede efectuarse al mismo tiempo que la retirada de catalizador gastado. En la práctica, sin embargo, esto no es tan conveniente, y se prefiere retirar primero una cierta cantidad de catalizador gastado y luego, inmediatamente después, suministrar una cantidad igual de catalizador de nueva aportación. Esta sucesión de retirada seguida por 10 suministro puede ser invertida si así se desea. En cada periodo de retirada/suministro se puede retirar y suministrar entre 0,1% y 100% del total de existencias de catalizador. Preferiblemente el margen de retirada/suministro está restringido entre 0,5 y 20% de 15 las existencias totales de catalizador. La duración de cada periodo de retirada varía preferiblemente entre 0,5 y 30 minutos y el número de periodos de retirada por semana varía preferiblemente entre 1 y 200.

20 En el caso de suministro y retirada continuos del catalizador, lo cual puede ser deseable por ejemplo cuando la velocidad de desactivación del catalizador es alta, requiriendo por lo tanto una velocidad correspondientemente alta de reposición de catalizador, se retira por hora apropiadamente entre 25

19.10.1973



419997

0,1% y 100% de las existencias totales de catalizador mientras se añade a la misma velocidad catalizador de nueva aportación. No obstante, de modo preferible, se retiran y suministran por hora al reactor de 0,5 a 20% de las existencias totales de catalizador.

Las dimensiones de las partículas de catalizador utilizadas en el presente procedimiento pueden variar ampliamente y los diámetros de partículas del catalizador pueden encontrarse dentro del margen de 0,1 a 10 milímetros. Sin embargo, con el fin de obtener un buen contacto entre los lugares activos sobre y dentro de las partículas del catalizador y el líquido y/o el gas, las partículas de catalizador poseen preferiblemente diámetros relativamente pequeños. Correspondientemente se prefieren partículas de catalizador que poseen diámetros dentro del margen de 0,1 a 5 milímetros.

Tal como se ha mencionado anteriormente el presente procedimiento es muy apropiado para el hidrot ratamiento catalítico de aceites hidrocarbonados. El catalizador que se puede emplear de modo ventajoso para tales hidrot ratamientos contiene preferiblemente uno o más metales del grupo VI B (cromo, molibdeno, wolframio) y/o del grupo del hierro (hierro, níquel, cobalto) de la Tabla Periódica de los Elementos y/o

19.10.73

419997



uno o más óxidos y/o sulfuros de dichos metal o metales depositados sobre un soporte oxídico refractario. Ejemplos de dichos soporte son alúmina, sílice, magnesia, óxido de titanio y mezclas de los mismos.

5 Las condiciones de reacción utilizadas para los hidrotratamientos de acuerdo con una realización preferida de este invento pueden variar dentro de límites amplios y dependen principalmente de la naturaleza de la materia prima de alimentación de aceite  
10 hidrocarbonado que se utilice. La temperatura puede variar entre 300°C y 475°C y las presiones totales pueden variar entre 20 y 350 kg/cm<sup>2</sup>. La velocidad espacial horaria en peso puede variar entre 0,1 y 10 partes en peso de alimentación de aceite de nueva aportación por parte en volumen de catalizador por hora.  
15

El embudo de descarga de catalizador que es incorporado en el fondo del reactor puede comprender cualquier sistema de embudo que facilite el flujo másico de catalizador en sentido descendente del reactor en los momentos en que se esté retirando, catalizador gastado desde el fondo del reactor. Por "flujo másico" se entiende que las partículas de catalizador se mueven en sentido descendente a velocidades aproximadamente iguales en la parte cilíndrica del reactor, cualquiera que sea el lugar de esta parte del reactor  
20  
25

19.10.73

419997



en que estén situadas las partículas. Esto significa que todas las partículas de catalizador tienen el mismo tiempo de permanencia dentro del reactor y que por lo tanto las partículas de catalizador gastado retiradas por el fondo serán desactivadas sustancialmente en el mismo grado. Sin la utilización de dicho embudo de descarga las partículas de catalizador descienden por el reactor en flujo de embudo, en el cual las partículas situadas en el centro del reactor descienden con mayor rapidez que aquellas que se encuentran a los lados del reactor, estando posiblemente incluso detenida parte de las existencias del catalizador que están situadas cerca de las paredes del reactor. Como consecuencia de ello una proporción sustancial de catalizador relativamente activo es retirada en cada periodo de retirada, lo cual da como resultado un funcionamiento ineficaz del reactor.

Sin embargo, la incorporación de dicho embudo de descarga de catalizador crea un problema con respecto a la introducción o retirada de gas y/o de líquido desde el fondo del reactor. La presencia del embudo crea una diferencia de presiones muy alta entre la sección principal del lecho de catalizador y el fondo del embudo. En estas circunstancias, si la introducción o la retirada de gas y/o de líquido se efectúan en o por

19.10.73

419997



5 debajo de la salida del embudo prevalecen condiciones irregulares de presión en la entrada o en la salida según los casos, lo cual a su vez conduce a efectos de pulsación de la corriente líquida o gaseosa dentro de aquel.

10 Con el fin de orillar estos efectos indeseables el presente procedimiento incorporará un tamiz en el embudo de descarga de catalizador en un lugar situado por encima de la salida del embudo, existiendo una diferencia de presiones relativamente baja entre este lugar y el lecho de catalizador principal. Correspondientemente se pueden introducir o retirar del reactor gas y/o líquido sin encontrarse con los efectos de pulsación de corriente que arriba se han mencionado.

15 La forma del tamiz o tamices y el ángulo que forman los tamices con el plano horizontal pueden variar ampliamente. Por razones prácticas y económicas, sin embargo, los tamices son generalmente planos y el ángulo que forman los tamices con el plano horizontal se encuentra entre  $45^\circ$  y  $180^\circ$ .

20 En una realización preferida del presente invento el embudo de descarga del catalizador consiste en al menos dos secciones cónicas invertidas, estando conectado el fondo de una sección superior

25

19.10.1973

419997



con la parte superior de una sección inferior median-  
te una sección de tamiz cilíndrica. Las secciones có-  
nicas facilitan el flujo másico de catalizador en sen-  
tido descendente del reactor y los tamices actúan pa-  
5 para separar el lecho de catalizador desde la entrada o  
salida de gas y/o de líquido, según los casos. En es-  
te caso las paredes del tamiz son paralelas a la di-  
rección de flujo de catalizador, o sea están a 90° con  
relación al plano horizontal. Esta disposición es fa-  
10 vorable debido a que se hace mínima la resistencia al  
flujo de catalizador. Este hecho puede ser especialmen-  
te importante cuando se utiliza un tamiz tejido que  
no favorece el flujo de catalizador en el sentido des-  
cendente del reactor a causa de su naturaleza basta o  
15 áspera.

Las características físicas del embudo  
de descarga de catalizador utilizado en cualquier pro-  
cedimiento llevado a cabo de acuerdo con el presente  
invento deberán ser tales que se pueda efectuar una  
20 fácil descarga de catalizador. A este respecto tiene  
importancia crítica el tamaño de las partículas de ca-  
talizador utilizadas. Es esencial que las dimensiones  
físicas de la salida del embudo sean tales que para el  
tamaño particular de las partículas del catalizador uti-  
25 lizado no se produzca el bloqueo de la salida por el

19.10.73

419997

26

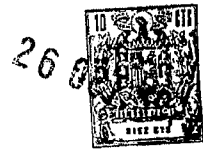


fenómeno conocido en la técnica como formación de puen-  
tes. Correspondientemente, el diámetro característico  
más corto de una salida de embudo particular no es pre-  
feriblemente menor de 10 centímetros. Preferiblemen-  
5 te se emplea en el presente invento una salida de em-  
budo circular que tiene un diámetro de al menos 10  
centímetros.

Cuando se utiliza un embudo de descar-  
ga de catalizador que comprende dos o más secciones có-  
10 nicas invertidas y una o más secciones de tamiz cilán-  
dricas, tal como se prefiere de acuerdo con el presen-  
te invento, el flujo másico de catalizador se induce  
preferiblemente en el reactor empleando secciones có-  
nicas que forman ángulos con el eje vertical del reac-  
15 tor entre 5° y 45°. Un margen más preferido que in-  
cluye la mayoría de los procesos realizados de acuer-  
do con el presente invento se encuentra entre 10° y  
35°. Los ángulos que forman las secciones cónicas in-  
vertidas con el eje vertical del reactor pueden ser  
20 los mismos.

Tal como puede esperarse, las condicio-  
nes que prevalecen dentro del reactor al llevar a ca-  
bo un proceso catalítico pueden tener el efecto de  
corroer gradualmente el tamiz. Dado que esta corro-  
25 sión puede causar un fallo o rotura del tamiz durante

19.20.73



419997

el funcionamiento, constituye preferiblemente una sal  
vanguardia el hecho de incorporar un tamiz secundario  
en el fondo del reactor. Este tamiz secundario es es-  
pecialmente importante cuando el reactor está siendo  
5 hecho trabajar en flujo descendente, dado que si no  
fuera por su presencia un fallo del tamiz principal  
durante el funcionamiento daría lugar a que fuese re-  
tirado catalizador del reactor juntamente con el pro-  
ducto.

10 El tamaño de mallas del tamiz o tamices  
utilizados varía dependiendo del tamaño de las partí-  
culas de catalizador empleadas en el procedimiento pe-  
ro, desde luego, siempre es menor que el tamaño de par-  
tículas del catalizador. Correspondientemente, son  
15 preferibles tamaños de mallas entre 18 y 170 (Serie de  
Tamices de la Norma Británica), aunque del modo más  
preferible se utilizarán tamaños de mallas entre 18  
y 85.

20 Como consecuencia de introducir o reti-  
rar líquido y/o gas en el reactor o desde el reactor  
a través de un tamiz situado en un lugar por encima  
del fondo del reactor, existe en el reactor por deba-  
jo del tamiz una mezcla de aceite y catalizador que  
está sustancialmente estática. A las altas temperatu-  
25 ras del reactor que se utilizan, los aceites hidrocar-

19.10.73



419997

5 bonados en esta mezcla son susceptibles de coquificarse y se favorecen reacciones de hidrocraqueo debidas a la presencia de catalizador gastado. Estas reacciones de hidrocraqueo conducen a fenómenos indeseables, tales como aumentos de temperatura y de presión, y la coquificación da lugar a la formación de grandes terrones sólidos de catalizador. De este modo la salida del catalizador puede resultar bloqueada con facilidad.

10 Con el fin de orillar estas dificultades se introduce ventajosamente por el fondo del reactor gas de nueva aportación que contiene hidrógeno. El efecto de esto es doble. En primer término el aceite situado en el fondo del reactor ya no está estático sino que es inyectado por el gas dentro del cuerpo principal del reactor. Correspondientemente, el aceite que existe por debajo del tamiz está siendo cargado continuamente y se impiden las reacciones indeseables. En segundo término, dado que la temperatura del gas que contiene hidrógeno que es introducido se encuentra preferiblemente por debajo de la temperatura de la mezcla de aceite y catalizador que existe en el fondo del reactor, la mezcla es enfriada por el gas a temperaturas tales que ya no se sustentan las reacciones indeseables. La

19.10.73

419997



cantidad de gas que es introducido preferiblemente por el fondo del reactor se encuentra entre 10 y 4.000 metros cúbicos en condiciones normales por tonelada de alimentación total de aceite y la temperatura del gas se encuentra preferiblemente entre la temperatura ambiente y 350°C, aunque se prefiere más una temperatura por debajo de 200°C.

Otro método en el cual pueden superarse las dificultades arriba mencionadas, bien sea como una alternativa con la introducción de gas de nueva aportación que contiene hidrógeno o en unión con dicha introducción, consiste en introducir aceite frío por el fondo del reactor. En algunas circunstancias, tal como por ejemplo cuando el suministro de gas que contiene hidrógeno no es suficiente o es cortado, la introducción de aceite frío es muy deseable. La cantidad de aceite frío que es introducido dentro del fondo del reactor no excede preferiblemente de 10% en peso de la alimentación total de aceite y la temperatura del aceite se encuentra preferiblemente entre la temperatura ambiente y 350°C. Del modo más preferible el aceite tiene una temperatura de 200°C.

Otra razón más para la introducción del gas que contiene hidrógeno y/o del aceite frío es la de reducir la temperatura de la mezcla de aceite hidro-

19.10.73

419997



carbonado y de catalizador en el fondo del reactor a un nivel con el que se facilite la retirada del catalizador.

5 Si las válvulas que están situadas en el conducto para retirada del catalizador son hechas funcionar a altas temperaturas del reactor, estas válvulas son susceptibles de corroerse con rapidez. Sin embargo, si la temperatura de la mezcla de catalizador que está siendo retirada a través de estas válvulas se  
10 encuentra por debajo de 350°C se reducen de modo sustancial estos problemas de corrosión. Correspondientemente la introducción de gas que contiene hidrógeno y/o de aceite frío es regulada preferiblemente de manera que la temperatura de la mezcla de aceite y cata  
15 lizador que existe por debajo del nivel de la entrada de la alimentación que contiene hidrógeno y/o de aceite frío se encuentra por debajo de 350°C.

La descarga de catalizador gastado tiene lugar de modo ventajoso a través de un conducto en el  
20 cual el catalizador pasa en primer término por una válvula de manipulación de sólidos y subsiguientemente por una válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases. Puede utilizarse cualquier válvula de manipulación de sólidos, pero de modo preferible se  
25 utiliza una válvula rotatoria.

19.10.1973

419997



A las presiones a las que se realizan los procesos catalíticos es esencial que la válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases esté cerrada muy herméticamente en los momentos en que no está siendo retirado catalizador del reactor. La eficacia de esta válvula a este respecto es reducida, no obstante, de modo sustancial si las partículas de catalizador resultan trituradas entre la válvula y el asiento de ésta cuando la válvula es cerrada. Por lo tanto es muy útil proporcionar al conducto medios para limpiar por lavado la válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases con el fin de asegurar que partículas de catalizador no obtaculicen el cierre de la válvula. Correspondientemente, se introduce para este fin aceite de lavado frío de modo preferible entre la válvula de manipulación de sólidos y la válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases. De modo más preferible el aceite de lavado es una corriente lateral fría de la alimentación de aceite hidrocarbonado líquido, pero también puede ser producto frío. Ventajosamente la cantidad de aceite frío introducido no excede de 10% en peso de la alimentación total de aceite y en muchos casos la cantidad será considerablemente menor de 10%. La temperatura del aceite frío se encuentra de modo ventajoso entre la tempe-

19.10.73



419997

ratura ambiente y 350°C, aunque se prefiere una temperatura por debajo de 200°C.

El invento se refiere concretamente a un aparato apropiado para llevar a cabo el procedimiento que se ha descrito anteriormente. Este aparato comprende:

(a) un recipiente de almacenamiento a alta presión para catalizador de nueva aportación con una o más entradas para catalizador de nueva aportación y/o líquido y/o gas;

(b) un recipiente de reacción a alta presión cuyo fondo contiene un embudo de descarga de catalizador que incorpora un tamiz en un lugar por encima de la salida del embudo, una entrada de alimentación y una salida de producto;

(c) un recipiente de descarga a alta presión para catalizador gastado con una o más salidas para catalizador gastado y/o líquido y/o gas;

(d) un conducto que conecta los recipientes mencionados en (a) y (b), el cual conducto está provisto al menos con una válvula de manipulación de sólidos y/o una válvula de alta presión;

(e) un conducto que conecta los recipientes mencionados en (b) y (c), el cual conducto está provisto con una válvula de manipulación de sólidos enfrentada al

19.10.73

419997



recipiente de reacción mencionado en (b), una válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases enfrentada al recipiente de descarga mencionado en (c) y una entrada para líquido conectada en el conducto  
5 entre las dos válvulas, la cual entrada está provista con una válvula de alta presión estanca a los líquidos.

En una realización preferida del invento, el embudo de descarga de catalizador consiste en al menos dos secciones cónicas invertidas, estando co  
10 nectado el fondo de una sección superior con la parte superior de una sección inferior mediante una sección de tamiz cilíndrica.

Con el fin de evitar la formación de puentes del catalizador durante la descarga, la longi  
15 tud característica más corta de una salida de embudo particular no es preferiblemente menor de 10 centímetros. Si se emplea una salida circular de embudo, tal como se prefiere de acuerdo con el presente invento, el diámetro de la salida de embudo no es preferiblemen-  
20 te menor de 10 centímetros.

Con el fin de inducir flujo másico de catalizador en sentido descendente del reactor, los  
ángulos que forman las secciones cónicas son el eje  
vertical del reactor se encuentran preferiblemente en-  
25 tre 5° y 45°. Los ángulos que forman las secciones

19.10.1973

419997



cónicas con el eje vertical del reactor son los mismos en una realización más preferida.

5 Por las razones arriba mencionadas constituye una salvaguardia preferible incorporar un tamiz secundario en el fondo del reactor.

El tamaño de mallas del tamiz o de los tamices utilizados es menor que el tamaño de partículas del catalizador y se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 10 milímetros.

10 Tal como se ha mencionado anteriormente las entradas para introducir gas de nueva aportación que contiene hidrógeno y/o aceite frío están presentes en el fondo del reactor. Una entrada para aceite frío está presente también en el conducto de descarga entre  
15 la válvula de manipulación de sólidos y la válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases con el fin de efectuar la limpieza por lavado de esta última. En una realización preferida la válvula de manipulación de sólidos es una válvula rotatoria.

20 El invento se puede llevar a cabo de diversas maneras, y ahora se explicarán con más detalle algunas realizaciones específicas con referencia a los dibujos, en los cuales no se muestran en su totalidad accesorios tales como válvulas, bombas, instrumentos  
25 de control y elementos similares.

19.10.73

419997



Un método en el cual el procedimiento y los aparatos de acuerdo con el presente invento se utilizan apropiadamente para la desmetalización de aceites residuales como una etapa preliminar en un proceso para la hidrosulfuración de aceites residuales se muestra esquemáticamente en los dibujos.

Una mezcla calentada de aceite residual que contiene azufre, contaminado con metal, y de un gas que contiene hidrógeno es hecha pasar a través de una conducción 1 a la parte superior de un reactor de protección 2. La mezcla pasa en flujo descendente sobre el lecho de catalizador contenido en el reactor de protección, y el aceite desprovisto de metal y el gas son separados del catalizador mediante un tamiz 3, que forma parte de un embudo de descarga 4, y pasan fuera del reactor a través de un tamiz secundario 5 por medio de una conducción 6. Luego el aceite pasa a través de la conducción 6 a uno o más reactores de hidrosulfuración de lecho fijo que no se muestran en los dibujos. Gas de purga de hidrógeno a alta presión es introducido a través de una conducción 7, una válvula 8 y una conducción 9 dentro del fondo de reacción y a través de una conducción 10 y una válvula 11 dentro de la parte superior del reactor. Aceite de lavado a alta presión es introducido por el fondo del reactor a través

19.10.73

419997

26



de una conducción 12, de válvulas 13 y 14 y de la conducción 9.

5 La introducción de catalizador de nueva aportación en el reactor durante el funcionamiento se efectúa a través de una conducción 15 mediante un recipiente 16 de suministro de catalizador a baja presión y un recipiente 17 de suministro de catalizador a alta presión.

10 Los recipientes 16 y 17 y los recipientes 32 y 33 de descarga de catalizador, que se describirán más abajo, pueden estar provistos con conos invertidos en calidad de embudos de descarga.

15 Al comienzo del funcionamiento, el recipiente 16 es alineado con un sistema abocinado, no mostrado en los dibujos, a través de una conducción 18, siendo la presión en éste aproximadamente la atmosférica y siendo la temperatura la ambiente; el recipiente 17 está completamente aislado y lleno de líquido a temperatura acrecentada y a alta presión.

20 Con el fin de introducir catalizador de nueva aportación en el reactor, el recipiente 17 es primero despresionizado alineándolo con el sistema abocinado a través de una conducción 19. Luego el recipiente 16 es aislado del sistema abocinado mediante una válvula 23. Luego se carga catalizador de nueva aporta-

25

19.10.1973

419997



ción dentro del recipiente 16 a través de una válvula 20, después de lo cual este es nuevamente aislado y cualquier cantidad de oxígeno que pueda haber entrado en el recipiente es evacuada a través de una conducción 21. El vacío es roto alineando el recipiente 16 con el sistema abocinado y el recipiente 16 es finalmente purgado con nitrógeno a través de una conducción 22. Luego, el recipiente 17 es aislado del sistema abocinado, se abre una válvula de mariposa 23 y el catalizador pasa dentro del recipiente 17. Aceite de lavado a baja presión es dejado luego entrar por el fondo del recipiente 17 a través de una conducción 24 y pasa a través de una conducción 25 al recipiente 17 y sale por la válvula 23 a través de una conducción 26. Esto efectúa el lavado de la válvula 23 de partículas de catalizador, con el fin de que esta válvula proporcione un cierre hermético eficaz. La válvula 23 es entonces cerrada y se corta el suministro de aceite de lavado a baja presión.

Luego se introduce catalizador en el reactor conectado en primer término al recipiente 17 con el sistema de suministro de aceite de lavado a alta presión a través de una conducción 27 y las conducciones 25 y 28 con el fin de obtener condiciones de presión aproximadamente iguales en el reactor y en el recipiente 17. Una válvula de mariposa 29 es abierta entonces a una válvula

19.10.73

419997



rotatoria 30 es hecha girar un cierto número de revolucio-  
nes con el fin de suministrar la cantidad requerida de cata-  
lizador al reactor. Luego se cierra la válvula después de un  
tiempo suficiente, se permite que se asiento sea limpiado  
5 por lavado y se corta el suministro de aceite de lavado a  
alta presión.

La retirada de catalizador gastado desde el reac-  
tor se efectúa a través de una conducción 31 mediante un re-  
cipiente 32 de descarga de catalizador a alta presión y un  
10 recipiente 33 de descarga de catalizador a baja presión.

Al comienzo del trabajo el recipiente 32 es-  
tá completamente aislado y lleno de líquido a tempera-  
tura acrecentada y a alta presión. El recipiente 33 es-  
tá alineado con la porción abocinada con una conducción  
15 34, siendo allí la presión aproximadamente la atmosféri-  
ca y encontrándose la temperatura por debajo de 250°C.

Con el fin de retirar catalizador gasta-  
do desde el reactor, el recipiente 32 es conectado con  
el fondo del reactor abriendo una válvula de mariposa 35.  
20 Luego se hace pasar aceite de lavado a alta presión a  
través de una conducción 12, una válvula 13, una conduc-  
ción 36 y una válvula 35 a través del recipiente 32, y  
se le retira el sistema a través de una conducción 37.  
La cantidad requerida de catalizador gastado es retira-  
25 da del reactor haciendo girar la válvula rotatoria 38

19.10.73



419997

26



líquido es retirado por soplado, se introduce vapor de agua a baja presión en el recipiente 33 a través de una conducción 43 y se abre una válvula esférica. 44. Luego el catalizador es descargado a través de una válvula 44 en un recipiente abierto lleno con agua (que no se ha mostrado). Cuando el recipiente 33 ha sido descargado, la válvula 44 es cerrada y se corta el suministro de vapor de agua. Entonces una conducción 45 de suministro a alta presión es conectada con el recipiente 32 para llevar la presión del recipiente 32 hasta la presión del reactor y luego se corta este suministro.

El siguiente Ejemplo explicará con más detalle el invento.

15 Ejemplo

Un aceite residual, obtenido en la destilación a presión atmosférica de un petróleo crudo, tenía las siguientes propiedades:

	Punto de ebullición inicial :	274°C
20	Viscosidad a 99°C :	26,1 cS
	Densidad 7°C/4°C :	918 kg/m <sup>3</sup>
	Contenido de azufre :	3,91% en peso
	Contenido de vanadio :	49 ppm en peso
	Contenido de níquel :	13,4 ppm en peso
25	Asfaltenos C <sub>5</sub> :	6,1 % en peso

19.10.73

419997



Este residuo fue utilizado como material de partida para el proceso de hidrodeshulfuración anteriormente descrito, con la ayuda de los dibujos.

5 El catalizador de nueva aportación suministrado al reactor contenía 2% en peso de níquel y 16% en peso de molibdeno sobre un soporte de alúmina. Las propiedades de este catalizador eran:

Tamaño medio de partículas : 0,8 mm  
Densidad aparente : 470 kg/m<sup>3</sup>

10 El peso de catalizador contenido en el reactor era de 21,2 toneladas y el porcentaje de las existencias totales de catalizador que era retirado en cada periodo de retirada era de 2,22 %, siendo suministrada una cantidad igual de catalizador de nueva aportación.

15 El número de periodos de retirada por día fue de 1 y cada periodo duró 10 minutos.

El contenido de níquel del catalizador gastado era de 8% en peso y el contenido de vanadio del catalizador gastado era de 29% en peso.

20 El embudo de descarga del catalizador consistía en dos secciones cónicas invertidas, estando conectado el fondo de la sección mayor con la parte superior de la sección menor mediante un tamiz cilíndrico con un diámetro de 235 centímetros. El tamaño de mallas del tamiz era de 15, siendo de 0,4 mm el diámetro del alambre.

25

19.10.1973

26



# 419997

El diámetro de la salida del embudo circular era de 18 centímetros y el ángulo que ambas secciones cónicas formaban con el eje vertical del reactor era de 45°. Las alturas del tamiz de la sección cónica superior y de la sección cónica inferior eran, respectivamente, de 20, 50 y 110 centímetros. El diámetro de la parte superior del cono mayor era el mismo que el diámetro interior del reactor, que era de 330 centímetros.

Las condiciones en el reactor fueron:

- 10 Temperatura media : 420°C
- Presión media : 130 kg/cm<sup>2</sup> manométricos
- Velocidad espacial media : 4 m<sup>3</sup> de aceite/hora/m<sup>3</sup> de catalizador
- Velocidad lineal media del aceite : 0,01 m/segundo.

15 La cantidad de alimentación de aceite que fue alimentada al reactor por hora era de 167 toneladas, y se introdujeron junto con la alimentación de aceite 500 Nm<sup>3</sup> de gas rico en hidrógeno por tonelada de alimentación de aceite. (Nm<sup>3</sup> = m<sup>3</sup> en condiciones normales).

20 75 Nm<sup>3</sup>/hora de gas rico en hidrógeno y 2 Nm<sup>3</sup>/hora de alimentación de aceite frío fueron introducidos por el fondo del reactor. La temperatura del gas rico en hidrógeno era de 60°C y la de la alimentación de aceite frío era de 150°C. El gas rico en hidrógeno contenía 86% en peso de hidrógeno, siendo el resto hidro

25

19.10.73

419997



carburos de bajo punto de ebullición.

El contenido en metal de la corriente de aceite que abandonaba el reactor era de 17,6 ppm en peso de vanadio y 1,2 ppm en peso de níquel, dando un porcentaje de desmetalización de 70%. El contenido de azufre de la corriente de aceite que abandonaba el reactor era de 3,71% en peso dando un porcentaje de desulfuración de 5%. El procedimiento proporcionó una corriente continua de aceite que tenía los porcentajes anteriores de contaminantes metálicos y de azufre.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 21 de Febrero de 1.972, bajo el número 7948/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

= REIVINDICACIONES =

20

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:

25

19.10.73

419997



1ª.- Un aparato apropiado para el tratamiento catalítico continuo de aceites hidrocarbonados que comprende (a) un recipiente de almacenamiento a alta presión para catalizador de nueva aportación con  
5 una o más entradas para catalizador de nueva aportación y/o líquido y/o gas; (b) un recipiente de reacción a alta presión cuyo fondo contiene un embudo de descarga de catalizador que incorpora un tamiz en un lugar por encima de la salida del embudo, una entrada de alimentación  
10 y una salida de producto; (c) un recipiente de descarga a alta presión para catalizador gastado con una o más salidas para catalizador gastado y/o líquido y/o gas; (d) un conducto que conecta los recipientes mencionados en (a) y (b), el cual conducto está provisto al menos  
15 con una válvula de manipulación de sólidos, y/o una válvula de alta presión; (e) un conducto que conecta los recipientes mencionados en (b) y (c), el cual conducto está provisto con una válvula de manipulación de sólidos enfrentada al recipiente de reacción mencionado en  
20 (b), una válvula de alta presión estanca a los líquidos y a los gases enfrentada al recipiente de descarga mencionado en (c) y una entrada para líquido conectada con el conducto entre las dos válvulas, la cual entrada está provista con una válvula de alta presión estanca a  
25 los líquidos.

19.10.73 /

419997



2ª.- Un aparato según la reivindicación 1ª, en que el embudo de descarga de catalizador consiste en al menos dos secciones cónicas invertidas estando conectado el fondo de una sección superior con la parte superior de una sección inferior mediante una sección de tamiz cilíndrica.

3ª.- Un aparato según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que la salida del embudo tiene un diámetro de al menos 10 centímetros.

4ª.- Un aparato según las reivindicaciones 2ª o 3ª, en que los ángulos entre las secciones cónicas invertidas y el eje vertical del reactor se encuentran entre 5º y 45º.

5ª.- Un aparato según la reivindicación 4ª, en que los ángulos con la vertical de las secciones cónicas invertidas son iguales .

6ª.- Un aparato según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que se incorpora un tamiz secundario en el fondo del reactor.

7ª.- Un aparato según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en que el tamiz o los tamices tienen un tamaño de mallas entre 0,1 y 10 milímetros.

8ª.- Un aparato según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que una entrada para

19.10/73



419997

gas de nueva aportación que contiene hidrógeno está presente en el fondo del reactor.

5 9ª.- Un aparato según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en que una entrada para aceite frío está presente en el fondo del reactor.

10 10ª.- Un aparato según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en que una entrada para aceite frío está presente en el conducto de descarga entre la válvula de manipulación de sólidos y la válvula a alta presión estanca a los líquidos y a los gases.

11ª.- Un aparato según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en que la válvula de manipulación de sólidos es una válvula rotatoria.

15 12ª.- Un aparato apropiado para el tratamiento catalítico continuo de aceites hidrocarbonados.

20 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.

19.10.73

419997



Esta Memoria consta de treinta y seis  
hojas escritas a máquina por una sola cara.

26 OCT. 1973

Madrid,

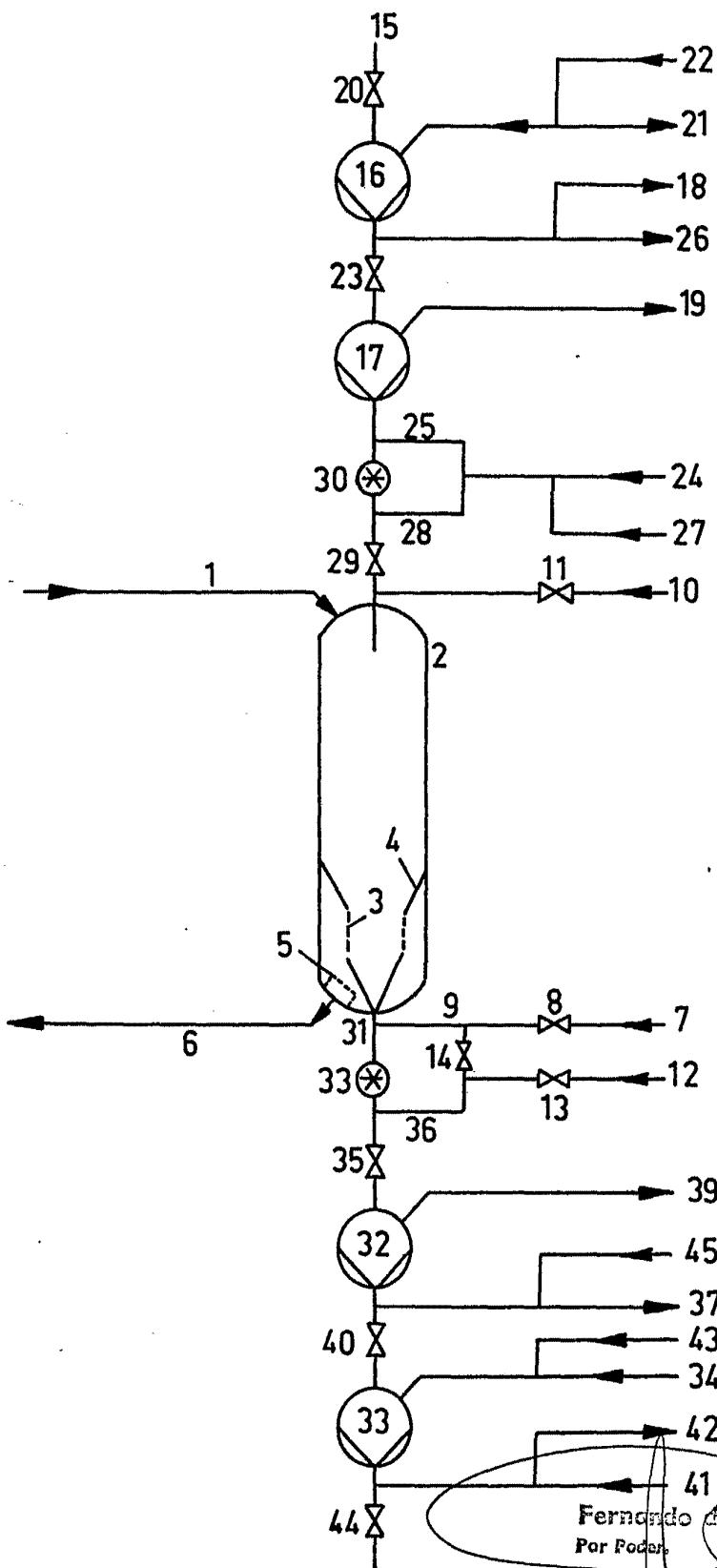
P. A. Fernando de Elizburu  
Por Copia

19.10.73

JGM/.

R-05781

419997



Fernando de Eizaburu  
Por Poder