



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 348**

51 Int. Cl.:
C10G 47/26 (2006.01)
C10G 47/02 (2006.01)
C10G 49/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08758714 .3**
96 Fecha de presentación : **19.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2148912**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.02.2010**

54 Título: **Procedimientos para la hidroconversión de aceites pesados.**

30 Prioridad: **23.05.2007 IT MI07A1045**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2011

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT

72 Inventor/es: **Patron, Luigi;**
Malandrino, Alberto y
Molinari, Mario

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 360 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidroconversión de aceites pesados.

5 La presente invención describe un procedimiento utilizado para la conversión completa y con elevada productividad de aceites pesados que comprende el envío del aceite pesado a una etapa de hidrotratamiento de elevada intensidad, en presencia de un catalizador de hidrogenación a base de molibdeno en fase de suspensión, que se lleva a cabo en un reactor del tipo torre de barboteo, en el que el hidrógeno actúa como un vector cinético fluidodinámico y como transportador de los productos de conversión, que funciona con la acumulación de coque y de sulfuros metálicos, obteniendo la conversión productos como flujo de salida de la fase de vapor directamente en el reactor.

15 En los procedimientos utilizados en la conversión de residuos de hidrocarburos pesados, las materias primas que van a tratarse se ponen en contacto con el hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación en condiciones adecuadas de temperatura y presión. La materia prima que va a tratarse se alimenta en continuo al reactor. El grado de conversión por un solo paso no es nunca total, por el contrario, está lejos de serlo, en la medida en que en la práctica industrial deben ponerse en serie por lo menos dos reactores para obtener un grado de conversión que alcance por lo menos el 70%. La fracción de la materia prima no convertida se destina a fuelóleo u otros usos equivalentes, lo cual proporciona una baja remuneración económica y a veces resulta ambientalmente problemático.

20 Con el objetivo de obtener el ajuste del cero total del fuelóleo, es decir, la conversión total del aceite pesado en productos, se ha adoptado el procedimiento de reciclado del residuo de asfalteno no convertido a la reacción, es decir, que el resto de la corriente líquida del reactor, normalmente separado a la salida por el separador en fase líquido/vapor a alta presión, después de convertir los productos de conversión obtenidos por destilación (patente US nº 4.066.530) o por destilación y posterior extracción con un disolvente (patente US nº 5.932.090).

25 La recuperación de los productos de conversión contenidos en la fase líquida a la salida del reactor es sumamente importante para minimizar el reciclado al reactor y aumentar la productividad. Con esta finalidad, es necesaria una sección de la planta completa para la recuperación de los productos y la separación del catalizador y del residuo no convertido para separar los metales que proceden de la materia prima y el coque generado en la reacción.

30 La secuencia de operaciones requerida, sin embargo, no es fácil de llevar a cabo debido a la formación de coque cuando el efluente líquido se trata térmicamente en ausencia de hidrógeno, tal como, por ejemplo, en la destilación al vacío para la extracción de productos de alto punto de ebullición. La formación de coque también produce efectos negativos en la actividad del catalizador. Como resultado de esto, se ha propuesto (patente US nº 5.298.152) mantener constantemente la fase líquida del reciclado en una atmósfera de hidrógeno, a una presión mínima, introduciendo, sin embargo, límites exactos para la recuperación de los productos de conversión de un elevado punto de ebullición contenidos en el mismo.

35 El reciclado del catalizador puede ser también crítico como resultado de fenómenos de aglomeración de los asfaltenos y sedimentación del propio catalizador (solicitud de patente US nº 2006/0054533A1), lo cual puede remediarse añadiendo más operaciones y equipo en la sección de reciclado. Se proponen, por consiguiente, solamente soluciones parciales, en algunos casos, no sin contraindicaciones.

40 A partir de lo que se conoce hasta el momento, las fases del procedimiento que no han encontrado todavía soluciones completamente satisfactorias se refieren a:

- 45 • la separación y consiguiente reciclado del catalizador para la eliminación de los sólidos que proceden y son generados por la materia prima tratada.
- 50 • la recuperación de los productos de conversión contenidos en la fase líquida del medio de reacción.

55 Se ha descubierto recientemente un procedimiento, que puede aplicarse a aceites pesados seleccionados de entre crudos, crudos pesados, asfaltos de arenas de alquitrán, residuos de destilación, cortes pesados de destilación, residuos de destilación desasfaltados, aceites vegetales, aceites procedentes de coque y esquistos bituminosos, aceites obtenidos a partir de la termodescomposición de productos residuales, polímeros, biomásas, que resuelven totalmente los problemas encontrados hasta el momento en los procesos de hidrocrackeo para la conversión total de residuos pesados en destilados que utilizan un reactor de hidroconversión de acumulación de sólidos que puede funcionar de forma estable en presencia de grandes concentraciones de sólidos procedentes y generados por la materia prima hidrotratada en condiciones de alta intensidad del tipo de torre de barboteo con la introducción de hidrógeno o de una mezcla de hidrógeno y H₂S. Como resultado de la operación con una gran acumulación de sólidos, este proceso permite la eliminación directa, por el lavado, de los sólidos que proceden y son generados por la materia prima tratada, obteniendo los productos de conversión como flujo de salida de la fase gaseosa directamente en el reactor. El catalizador y el residuo no convertido permanecen constantemente dentro del reactor.

Al funcionar según el procedimiento propuesto, se superan los problemas y la complejidad de la planta que se encontrarían procediendo al contrario del presente caso, con la separación del residuo de asfalteno y el reciclado del catalizador en secciones específicas y dedicadas de la planta.

5 El procedimiento, objeto de la presente invención para la hidroconversión de aceites pesados, comprende el envío del aceite pesado a una etapa de hidrot ratamiento con un índice de elevada intensidad y una concentración elevada, en presencia de un catalizador de hidrogenación a base de molibdeno en fase de lechada, efectuado en un reactor de acumulación de sólido del tipo de torre de barboteo, funcionando en condiciones tales como para obtener productos de conversión en fase de vapor directamente en el reactor.

10 Para obtener las ventajas de la convertibilidad completa, en condiciones de elevada intensidad, de aceites pesados a productos, su extracción en fase de vapor directamente en el reactor, así como la consiguiente simplificación de la planta, es importante definir las condiciones específicas para:

15 • hacer funcionar el reactor de acumulación de sólido con elevadas concentraciones de coque y de sulfuros metálicos procedentes y generados por la alimentación de la materia prima, en condiciones de estabilidad, llevando a cabo la separación de los sólidos directamente en el reactor mediante la aplicación de un lavado que tiene una entidad limitada,

20 • introducir hidrógeno para obtener un régimen fluidodinámico que es tal composición para asegurar, sin agitación inducida, una alta homogeneidad de la masa de reacción, en particular cuando es necesario operar con una concentración elevada de coque y de sulfuros metálicos transportando literalmente los productos de conversión en la fase gaseosa para extracción directa.

25 Es conocido que un aumento en la temperatura de hidrot ratamiento crea condiciones de reacción severas y en consecuencia aumenta el craqueo a productos ligeros, causa, especialmente por encima de determinados niveles, una formación notable de coque y también de resinas de asfalteno insolubles. A llevar a cabo el hidro craqueo en condiciones de elevada intensidad, la producción de coque es tal como para utilizar concentraciones catalíticas elevadas necesarias para asegurar la tasa de hidrogenación requerida, problemática y no económica. La utilización de un reactor de acumulación de sólido, operado adecuadamente a nivel del catalizador, es la solución propuesta en la presente memoria. El reactor se agita de manera homogénea, funciona en condiciones estacionarias y es del tipo de torre de barboteo. El vector cinético gaseoso que garantiza el régimen fluidodinámico del reactor consiste en el mismo hidrógeno, es decir una mezcla que contiene hidrógeno, utilizada en la reacción.

35 El hidrógeno se alimenta a la base del reactor mediante un aparato diseñado de manera adecuada (distribuidor en uno o más niveles) para obtener la mejor distribución y la dimensión media de las burbujas de gas más conveniente y, por consiguiente, un régimen de agitación que es tal como para garantizar las condiciones de homogeneidad y un control de la temperatura estable, funcionando asimismo en presencia de elevadas concentraciones de sólidos, procedentes de la materia prima tratada y generados por la misma cuando el régimen fluidodinámico es generado por una cantidad de hidrógeno por lo menos igual a 500 kg/h por m² de sección del reactor. Como resultado de las condiciones de operación prevista, no deberían existir elementos en el interior del reactor que puedan impedir una agitación uniforme de la masa de reacción, tal como, por ejemplo, bolas catalíticas fijas o móviles u otros tipos de obstáculos.

45 El catalizador de hidrogenación a base de molibdeno, preferentemente finamente dispersado, puede ser un precursor descomponible o un puesto preformado y puede contener también opcionalmente uno o más metales de transición.

50 Este catalizador se carga inicialmente, uno sólo en proporción al volumen de reacción que debe mantenerse continuamente en el medio de reacción. De esta manera, el catalizador mantiene indefinidamente su actividad sin ninguna necesidad de intervención, eliminando de este modo completamente los problemas de desactivación ampliamente descritos en la bibliografía científica y de patentes. Se requiere una incorporación del catalizador, en cualquier caso sin separar nunca el propio catalizador del medio de reacción, cuando se lleva a cabo un lavado.

55 Utilizando el procedimiento según la invención, es posible dejar que los sólidos generados por la materia prima (sulfuros metálicos y coque) se acumulen en el interior de la masa de reacción, en particular, cuando se opera en condiciones de elevada intensidad, a concentraciones muy altas, por ejemplo, hasta 200 kg por m³ y más, sin crear efectos secundarios sobre la actividad del catalizador y la funcionalidad del sistema de reacción global. Una vez se ha alcanzado el nivel de acumulación preestablecido, los sulfuros metálicos y el coque generado por la materia prima que se está procesando se extraen directa y continuamente del medio de reacción por el lavado. La cantidad de catalizador extraído con el lavado se incorpora a la misma cantidad en continuo o discontinuo pero a intervalos de tiempo regulares. Si la materia prima que va a tratarse presenta un bajo contenido en metales y un residuo carbonoso limitado, la cantidad de acumulación de los sólidos en el medio de reacción es mínima y por consiguiente el lavado necesario para extraer los sólidos generados es insignificante y la reincorporación del catalizador es también mínima.

65

En cuanto a la formación de coque, basándose en las experimentaciones realizadas por el proponente, ha demostrado también ser útil describir ante todo el comportamiento de la materia prima midiendo la cantidad de residuo insoluble que se produce en la reacción según un método analítico específicamente desarrollado para la caracterización de residuos de asfalto con un alto contenido en sólidos. Una vez la masa de reacción se ha diluido con tetrahidrofurano, los productos insolubles que se recuperan por filtración constan de los sulfuros metálicos inicialmente presentes en la materia prima y del coque formado durante la reacción. Las resinas de asfalto insolubles, precursoras del coque pueden estar también presentes.

El catalizador está también presente en proporción a las cantidades utilizadas. La cantidad medida de productos insolubles en los aportes de tetrahidrofurano (THF₁), menos la cantidad de resinas insolubles presentes, la cantidad de coque y de sulfuros metálicos que se producen en la reacción, deben retirarse por el lavado. Se ha descubierto experimentalmente que este valor aumenta significativamente cuando las condiciones del hidrocrqueo se vuelven más severas, excediendo rápidamente de 3 kg por tonelada de materia prima procesada. Partiendo de este nivel de THF₁, con el objetivo de poder funcionar en presencia de una alta concentración de catalizador a base de molibdeno, no inferior a 5 kg por m³ con relación al medio de reacción y preferentemente no inferior a 8 kg por m³, un nivel de acumulación de sólidos en el medio de reacción no inferior a 50 kg por m³, y preferentemente no inferior a 100 kg por m³, se selecciona, en particular cuando las características de la materia prima y las condiciones de intensidad de la reacción son tales como para generar una formación de residuos insolubles en tetrahidrofurano en cantidades de por lo menos 3 kg por tonelada alimentada. Una vez se ha alcanzado el nivel de acumulación preestablecido, después de la puesta en marcha del reactor, los sulfuros metálicos y el coque generado por la materia prima que se está procesando se extraen directa y continuamente del medio de reacción, por el lavado, en proporción a la cantidad generada. La entidad de lavado requerida depende de la velocidad a la cual se generan el coque y los sulfuros metálicos y de la concentración de sólidos en el medio de reacción en condiciones estacionarias. Al actuar según el procedimiento descrito, el lavado puede mantenerse fácilmente a un nivel inferior a 2% con respecto a la materia prima alimentada.

El reactor de acumulación de sólidos se hace funcionar preferentemente bajo presión de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, que oscila entre 100 y 200 atmósferas, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 480°C. Como resultado de las prerrogativas del reactor de mucha acumulación de sólidos, pueden utilizarse condiciones de operación de alta intensidad, y por consiguiente a niveles de temperatura más altos, también con una generación de productos insolubles en tetrahidrofurano que alcanza o excede en 10 kg por tonelada de materia prima procesada.

El hidrógeno alimentado por medio de un aparato de distribución a la base del reactor, que actúa como vector cinético que genera el régimen fluidodinámico del reactor, se utiliza también como vehículo gaseoso de los productos de conversión regulando el caudal con respecto a la materia prima alimentada al reactor. Para valores de la relación del caudal de hidrógeno (kg/h)/caudal de materia prima (kg/h) superiores a 0,3, y preferentemente superiores a 0,5, el efecto de transporte es tal como para transferir la mayor parte de los productos con un punto de ebullición próximo a la temperatura del reactor, a la fase gaseosa. Aumentando más la relación hidrógeno/materia prima el transporte también implica los productos de alto punto de ebullición. Las condiciones de alta intensidad conducen a un aumento del flujo de salida en la fase de vapor.

El reactor de acumulación de sólidos, tal como se describió anteriormente, puede operar con llenado parcial de líquido. En este caso, la superficie de separación L (líquido)/ V (vapor) está colocada en la parte superior del reactor. Los productos de conversión se recuperan por condensación del efluente gaseoso que, habiendo pasado del fondo del reactor hacia arriba, abandona la parte superior del mismo.

El reactor de acumulación de sólidos puede operar también con llenado total de líquido con un efluente bifásico. En este caso, el reactor incluye un separador de fase, con una o más etapas, donde la interfase L/V está colocada, en cuya cabeza se obtienen los productos convertidos. La fase líquida se recircula directamente al reactor.

Debido a las condiciones específicas de funcionamiento de la sección de reacción, con un volumen de líquido constante, el caudal de la carga que se alimenta no puede establecerse *a priori* sino que necesaria y exclusivamente procede de la capacidad de conversión.

En la práctica, el caudal de alimentación es regulado por el indicador de nivel, situado en la interfase L/V preseleccionada. El caudal de la materia prima regulado de este modo puede oscilar entre 50 y 300 kg/h por m³ de volumen de reacción dependiendo del grado de intensidad de las condiciones preestablecidas.

A continuación se proporciona un ejemplo para una mejor ilustración de la invención pero éste no debe considerarse que esté limitado al mismo o por el mismo.

Ejemplo 1

Se utiliza un reactor de tipo de torre de barboteo, que opera con relleno total, en el que la salida del efluente bifásico está situada en la parte superior, que comprende un separador de fase para la separación de la corriente gaseosa

ya que es donde están contenidos los productos de conversión. La fase líquida se recircula al reactor. El flujo de salida del reactor concebido de este modo consiste exclusivamente, sin el lavado, en la fase de vapor.

5 El hidrógeno necesario para mantener el régimen fluidodinámico del reactor y además producir un efecto para la eliminación de los productos se introduce en la base del reactor, junto con el hidrógeno de reacción. Se adopta una relación de caudal hidrógeno/materia prima de 0,63. El hidrógeno se envía a 530°C para precalentar la materia prima fresca en la alimentación, consistente en un residuo de vacío obtenido del crudo de petróleo Borealis Canadian que contiene 5,1% de azufre, 19% de asfaltenos de n-pentanos y $\text{THF}_i < 1 \text{ kg/Tm}$. Para la determinación de los productos insolubles en tetrahidrofurano, se adopta el siguiente procedimiento. Se pesa una cantidad de muestra que oscila entre 1 y 5 g aproximadamente. Se disuelve la muestra la mezcla en unos pocos ml de THF y se la transfiere completamente por medio de sucesivos lavados a un matraz de tamaño adecuado. Posteriormente, se añade THF hasta que se obtiene una dilución de la muestra de 40 veces (p/p). Se trata la solución en un baño con ultrasonidos durante aproximadamente 10 minutos; se transfiere el matraz a un evaporador rotativo y manteniéndolo en agitación a una temperatura de 50°C durante 5 minutos, evitando la evaporación del disolvente. Se deja el matraz en reposo a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se filtra la solución al vacío utilizando filtros de Teflon con una porosidad de 5 μm . Se recupera con THF, cualquier partícula posible de productos insolubles que queda en el fondo del matraz. Se lava repetidamente el filtro con THF y se deja el residuo seco durante aproximadamente un minuto. Se transfiere el filtro con el residuo a una cápsula de Petri. Se seca al vacío a 150°C durante 30 minutos. Se saca de la estufa y se enfría durante 5 minutos. Se pesa el filtro. Lo sólidos obtenidos se comparan con el peso de la muestra de partida.

Se carga el catalizador “uno sólo” en la puesta en marcha del reactor. En este caso específico, se carga una cantidad de octoato de molibdeno (expresado en molibdeno) igual a 7 kg por cada m^3 de volumen de residuo.

25 En las condiciones de reacción preestablecidas (T: 433°C; P: 160 bares) una tonelada de residuo de vacío de Borealis genera 4,473 kg de residuo insoluble en tetrahidrofurano de los cuales 0,639 kg se refieren a los sulfuros metálicos (predominantemente Ni y V) contenidos en la materia prima, estando constituido el complemento por coque y residuos de asfaltenos insolubles.

30 Los residuos insolubles en tetrahidrofurano se dejan acumular durante varios días hasta alcanzar un porcentaje del 14% (correspondientes a 75 kg por m^3 de volumen de reacción de coque y sulfuros metálicos) y en este punto el lavado se inició a fin de igualar la cantidad de sólidos procedentes de la materia prima y generados por la misma. La formación de productos insolubles en THF demostró ser constante en el aumento de la fase de la concentración de sólidos en la masa de reacción, como también en el periodo de operación posterior, confirmando un nivel constante de actividad de catalizador utilizado de este modo.

40 El caudal de la materia prima en la alimentación necesario para mantener el nivel del líquido medido en el separador de fase constante, demostró ser igual a 122 kg/h por m^3 de volumen de reacción. Los productos de conversión se recuperan por condensación del flujo de salida en fase de vapor. La cantidad de productos con puntos de ebullición comprendidos entre 200 y 500°C es igual a 41,6%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hidroconversión de aceites pesados, seleccionados de entre crudos, crudos pesados, asfaltos de arenas con alquitrán, residuos de destilación, cortes pesados de destilación, residuos de destilación desasfaltados, aceites vegetales, aceites procedentes de coque y esquistos bituminosos, aceites obtenidos a partir de la termodescomposición de productos residuales, polímeros, biomasas, que se lleva a cabo en un reactor de acumulación de sólidos adecuado con un catalizador de hidrogenación específico en fase de lechada y con la introducción de hidrógeno o de una mezcla de hidrógeno y H₂S,
- 10 que comprende enviar el aceite pesado a una etapa de hidroconversión con un elevado índice de intensidad, que produce una cantidad de productos insolubles en tetrahidrofurano (THF₄) de por lo menos 3 kg por tonelada de materia prima convertida, y con una elevada concentración de un catalizador a base de molibdeno en fase de lechada, siendo la cantidad de molibdeno por lo menos de 5 kg por m³ con respecto al medio de reacción, llevada a
- 15 cabo en un reactor del tipo torre de barboteo, funcionando con una acumulación de sólidos en el medio de reacción de por lo menos 50 kg/m³ que está constituido por coque y sulfuros metálicos que proceden de la materia prima, en el que el hidrógeno introducido está en una relación en peso de por lo menos 0,3 con respecto a la materia prima, obteniendo los productos de conversión en la fase de vapor directamente en el reactor.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aceite pesado no convertido permanece constantemente en el medio de reacción.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrogenación permanece constantemente en el medio de reacción.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los sólidos que proceden de los aceites pesados y son generados por éstos para ser convertidos se eliminan exclusivamente por lavado.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se carga en el reactor al inicio de la reacción de hidrogenación, en proporción al volumen del reactor y se mantiene continuamente dentro del medio de reacción.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador presente en el lavado se incorpora al reactor en continuo o en discontinuo.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrogenación a base de molibdeno es un precursor descomponible o un compuesto preformado del mismo.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 7, en el que el catalizador contiene además uno o más metales de transición.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad cargada en el reactor del metal de transición contenido en el catalizador, expresada como concentración de molibdeno, es por lo menos de 8 kg por m³ con relación al medio de reacción.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactor funciona con un nivel de acumulación de sólidos de por lo menos 100 kg por m³ con relación al medio de reacción.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrot ratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 y 480° y a una presión comprendida entre 100 y 200 atmósferas.
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caudal de materia prima necesario para mantener constante el volumen de líquido de reacción está comprendido entre 50 y 300 kg/h por m³ de volumen de reacción.