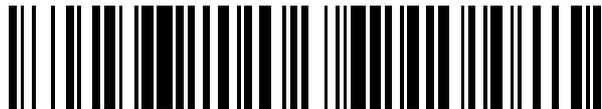


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 753**

51 Int. Cl.:

C10G 49/00	(2006.01)	C22B 3/44	(2006.01)
C10G 49/12	(2006.01)	B01J 23/94	(2006.01)
C10G 49/04	(2006.01)	C01B 3/02	(2006.01)
C10G 49/22	(2006.01)	C22B 3/00	(2006.01)
C10J 3/00	(2006.01)	C22B 34/22	(2006.01)
C22B 1/02	(2006.01)	C22B 61/00	(2006.01)
C22B 7/00	(2006.01)		
C22B 34/34	(2006.01)		
C22B 23/02	(2006.01)		
C22B 3/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2011 E 11738656 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2591076**

54 Título: **Catalizador en suspensión y valorización de copos de suspensión**

30 Prioridad:

06.07.2010 EP 10305742

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.01.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE FRANCE (100.0%)
2 place Jean Millier, La Défense
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**GOTTELAND, DELPHINE;
LE LANNIC - DROMARD, KATELL;
ROPARS, MARIE;
VENDRELL, GLORIA;
LACROIX, MAXIME y
BORREMANS, DIDIER**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 556 753 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

Catalizador en suspensión y valorización de copos de suspensión

- 5 Catalizador en suspensión y valorización de copos en suspensión. La presente invención desvela un método para la valorización de catalizadores agotados procedentes de reactores de procesamiento de hidrocarburos en suspensión así como copos en suspensión.
- 10 Los reactores de producto en suspensión normalmente se usan en procesos de refinado de hidrocarburos para el tratamiento de residuos pesados tales como residuos de destilación al vacío (RV) o residuos de visfraccionamiento al vacío (RVV) convencionales.
- 15 Los copos son los residuos finales del procesamiento de la suspensión. Con frecuencia son residuos muy pesados que contienen especies de alto punto de ebullición y la mayoría de los metales que estaban presentes en la alimentación en bruto inicial. Los copos también contienen catalizador en suspensión agotado que en general está constituido por especies de calcogenuros metálicos, el metal que habitualmente es molibdeno, wolframio o hierro.
- 20 Por todas estas razones, los copos son importantes para los procesos de hidroconversión en suspensión. Los copos se queman en su mayor parte para la producción de calor.
- 25 El consumo de hidrógeno es crítico en una planta de tratamiento en suspensión. La falta de hidrógeno siempre produce residuos mal convertidos y productos de baja calidad.
- Ahora se ha comprobado que se puede optimizar la valorización de copos usando un proceso de gasificación/oxidación parcial (POX).
- 30 El proceso de gasificación/oxidación parcial da lugar a la recuperación de metales (catalizador y metales contenidos en la alimentación) y a la generación de hidrógeno.
- 35 Se puede estimar el ahorro potencial de la recuperación del metal catalítico. Por ejemplo, el proceso de hidroconversión requiere 800 kg/Mo al día en una unidad de 25.000 barriles/día trabajando a una concentración de catalizador a base de molibdeno de 200 ppm.
- 40 La gasificación/oxidación parcial permite la recuperación de catalizador junto con níquel y vanadio residuales que están contenidos en la alimentación.
- 45 La concentración de metales en residuos al vacío varía entre 5 y 150 ppm para el níquel y entre 20 y 400 ppm para el vanadio. Obviamente, las alimentaciones más interesantes para valorizar en procesos de hidroconversión en suspensión son las más pesadas, y por tanto las más ricas en metales.
- En este caso presentamos un método para el tratamiento de una alimentación hidrocarbonada que contienen metales procedente de una unidad industrial que usa un catalizador que contiene metales, en el que el catalizador agotado que contiene metales y la alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales se recogen y se tratan para producir monóxido de carbono, hidrógeno y un residuo que contiene metales.
- 50 Dicho tratamiento preferentemente es calcinación, lo más preferentemente realizado en condiciones de oxidación parcial.
- 55 La gasificación/oxidación parcial da lugar a la producción de gas de síntesis que de forma ventajosa generará hidrógeno para alimentar parcialmente el proceso de hidroconversión de alto consumo de hidrógeno. La carga de hidrocarburos (copos en suspensión) se quema en hornos dedicados en presencia de agua y oxígeno a 1300 °C aproximadamente para producir hidrógeno y monóxido de carbono.
- 60 De forma ventajosa, el hidrógeno producido por el método de tratamiento presentado anteriormente se puede usar para la hidroconversión de la alimentación hidrocarbonada que contiene metales, preferentemente para la hidroconversión de la alimentación hidrocarbonada que contiene metales en reactores de producto en suspensión.
- El consumo de hidrógeno dentro del proceso en suspensión puede llegar hasta el 3-4 % en peso con respecto a la alimentación (incluso superior si se combina con hidrot ratamiento en hecho fijo), dependiendo de la alimentación tratada y del objetivo de rendimiento.
- 65 La unidad de gasificación/POX puede estar dedicada al proceso de hidroconversión en suspensión o estar compartida con una unidad existente (co-alimentación).
- Las unidades de POX comerciales que funcionan con fuentes de alimentación líquidas (por ejemplo: residuos de destilación directa al vacío, residuos visfraccionados al vacío) pueden gestionar sólidos mezclados junto con la

alimentación (o disueltos en la alimentación). Por ejemplo, se puede co-procesar hollín en una unidad de POX dedicada de RVV hasta el 1,5 % en peso.

5 El documento EP 1335031A1 desvela un proceso para la recuperación de vanadio a partir de restos metalíferos de la gasificación de alquitrán de petróleo mediante el lavado con agua de los gases producto, el tratamiento de la suspensión de hollín acuosa resultante en condiciones reductoras usando un ácido fuerte para disolver el vanadio, la separación de la fase líquida del sólido residual y la neutralización de la fase líquida con una base para precipitar vanadio y hierro.

10 De forma ventajosa, el residuo que contiene metales producido por el método de tratamiento presentado anteriormente se reciclará, preferentemente para recuperar los metales contenidos en el mismo, por ejemplo, para producir un catalizador fresco que contiene metales. El método usado para el reciclaje de metales a partir del residuo que contiene metales es el método de acuerdo con la invención desvelado a continuación.

15 Una unidad de POX que convierte 50.677 kg/hora de corriente de alimentación que contiene el 1,3 % en peso de hollín produce 677 kg/hora de residuo metálico aproximadamente.

20 El catalizador que contiene metales y el metal contenido en la alimentación hidrocarbonada que contiene metales se pueden seleccionar cada uno independientemente entre aluminio, estaño, metales de transición y sus combinaciones.

Preferentemente, el metal contenido en el catalizador que contiene metales se selecciona entre aluminio, hierro, molibdeno, wolframio, níquel, cobalto y sus combinaciones.

25 Preferentemente, el metal contenido en la alimentación hidrocarbonada que contiene metales se selecciona entre vanadio, níquel, cobalto, hierro, y sus combinaciones.

30 Obviamente, los metales anteriormente mencionados también se encuentran presentes en catalizadores agotados que contienen metales (también denominados catalizadores agotados) o en una alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales que resulta del tratamiento de la alimentación hidrocarbonada que contiene metales.

35 Dicho catalizador agotado que contiene metales y la alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales pueden proceder de un residuo de desasfaltado. Ejemplos de otras alimentaciones que se pueden usar se desvelan a continuación en referencia a las Tablas 1 a 10.

40 Los copos tienen viscosidades elevadas. Para mejorar su capacidad de bombeo a la salida del proceso de hidroconversión en suspensión, se pueden mezclar con una alimentación de coprocesamiento y enviarse para su gasificación. En el caso de una unidad de POX dedicada que funciona con copos puros, estos últimos se pueden diluir con un disolvente (por ejemplo, tolueno) para su transporte. A continuación se extraería el disolvente mediante la evaporación antes de su gasificación. De acuerdo con una realización preferida, los copos se diluyen con una pequeña cantidad de alimentación en suspensión.

45 El objeto de la invención es un método de acuerdo con la reivindicación 1 para el reciclaje de metales, preferentemente molibdeno, vanadio y níquel, contenidos en un catalizador agotado y/o una alimentación hidrocarbonada que contiene metales, en el que el dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales se someten sucesivamente a (i) calcinación para eliminar el material que contiene carbono, (ii), el lavado con agua, (iii) la acidificación con ácido sulfúrico para obtener un agua ácida y un primer precipitado que se separa, (iv) la alcalinización de dicha agua ácida con hidróxido sódico para obtener un agua alcalina y un segundo precipitado que se separa.

50 De acuerdo con la invención, dicha calcinación se realiza para así recoger monóxido de carbono e hidrógeno.

55 Así, dicha calcinación se puede realizar en condiciones de oxidación parcial, por ejemplo, las mismas que las descritas anteriormente, o como se menciona a continuación en la realización de este método de reciclaje.

60 De forma general, el gas en bruto producido por la etapa de calcinación (i) se lava con agua en la etapa (ii) para eliminar el hollín producido por la etapa de calcinación (i). Las aguas residuales obtenidas en la etapa (ii) a continuación se someten a las etapas (iii) y (iv) para recuperar los metales. Dichas aguas residuales procedentes de la etapa (ii) únicamente contienen metales.

Esto se describe con detalle a continuación en la realización de este método de reciclaje y en la descripción de las Figuras 1-2.

65 Como ya se ha mencionado, el residuo que contiene metales obtenido del método mencionado anteriormente (en el que un catalizador agotado que contiene metales y una alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales se recogen y se tratan para producir monóxido de carbono, hidrógeno y dicho residuo que contiene metales) se

pueden reciclar usando el método para el reciclaje de metales de acuerdo con la invención.

5 En el método para el reciclaje de metales de acuerdo con la invención, a continuación se obtiene dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales mediante el tratamiento de una alimentación hidrocarbonada que contiene metales procedente de una unidad industrial usando un catalizador que contiene metales, y antes de la etapa (i) dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales se recogen y se tratan para producir monóxido de carbono, hidrógeno y un residuo que contiene metales, dicho residuo que contiene metales que se procesa en las etapas (i) a (iv).

10 Dicho catalizador agotado que contiene metales y alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales se pueden obtener de un residuo de desasfaltado.

15 En el método para el reciclaje de metales de acuerdo con la invención, la "alimentación hidrocarbonada que contiene metales" puede ser una "alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales" (que se haya sometido a un tratamiento en una unidad industrial) o cualquier alimentación hidrocarbonada que contenga metales.

El hidrógeno producido en los métodos de la invención se puede usar para la hidroconversión de alimentaciones hidrocarbonadas en rectores en suspensión.

20 Así, la invención también se refiere a un método para la producción de hidrógeno usando los métodos de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención, se añade $(\text{FeCl}(\text{SO}_4))$ en las etapas (iii) y (iv).

25 Preferentemente, el método para el reciclaje se somete a una etapa (v) adicional en la que el agua alcalina se neutraliza adicionalmente con un ácido.

Se obtienen pentóxido de vanadio (V_2O_5) y una aleación de hierro-molibdeno-níquel mediante la introducción de un primer y/o un segundo precipitados de las etapas (iii) (iv) en hierro fundido.

30 Una realización de este método de reciclaje se detalla a continuación.

35 Después de enfriarse a la salida de los rectores de gasificación, el gas en bruto resultante se lava con agua de circulación para eliminar el hollín. Una unidad de tratamiento de hollín extrae el hollín, que se recicla (co-alimentación o disolvente) de las aguas residuales.

La corriente de aguas residuales contiene todos los metales y partículas de metales pesados, tales como vanadio, níquel, azufre, sustancias oxidables y metales catalíticos.

40 Las aguas residuales se someten a un tratamiento químico de desmetalación de dos etapas de reacción-precipitación-separación, respectivamente a pH ácido y alcalino con la adición de aditivos floculantes. Se recupera un lodo mixto de V/Ni que opcionalmente contiene metales catalíticos en un tanque de tamponación de lodos. A continuación el lodo se deshidrata hasta una humedad residual del 25-35 % por filtración para obtener una pasta. Dicho método de procesamiento de las aguas residuales se describe con detalle a continuación con respecto a la Figura 2.

45 La pasta resultante se seca adicionalmente si se selecciona el reciclaje de metal pirometalúrgico. En este caso, las pastas se cargan en hierro fundido para obtener una aleación reducida de hierro-molibdeno-níquel que es valiosa para los fabricantes de acero, y una capa superior constituida por pentóxido de divanadio (V_2O_5) que se elimina. El V_2O_5 se puede procesar usando técnicas metalúrgicas convencionales para obtener aleaciones de vanadio-hierro o vanadio puro, dependiendo del método de refinado y de las especificaciones del producto esperado.

50 También pueden ser útiles métodos hidrometalúrgicos o electroquímicos para el aislamiento de los constituyentes metálicos de la pasta. Para este fin son adecuados los métodos descritos por M. Marafi y A. Stanislaus en Resources, Conservation and Recycling 53 (2008), 1-26, y las referencias allí citadas. El documento mencionado y las referencias allí citadas se incorporan en el presente documento por referencia.

55 Se puede usar molibdeno y níquel, o molibdeno y vanadio como sulfuros para la hidroconversión en suspensión. Estas combinaciones pueden presentar ventajas en términos, por ejemplo, de desulfuración o eliminación de arsénico dentro del proceso en suspensión, dependiendo de la alimentación. En este sentido, se pueden usar pastas en bruto y eliminar únicamente uno del níquel y el vanadio y realizar ajustes en el elemento restante, en concreto el molibdeno.

60 Se puede usar óxido de molibdeno, óxido de hierro u óxido de wolframio puros para la preparación del catalizador en suspensión. Como alternativa, se pueden usar otras fuentes de Mo, Fe o W que mejorarían la solubilidad de las especies metálicas en medios hidrocarbonados líquidos tales como petróleo crudo. Por ejemplo, para la preparación

de sulfuro de hierro o sulfuro de molibdeno finamente dispersos son adecuados el dicloruro de dicitropentadienilhierro o de dicitropentadienilmolibdeno.

5 Normalmente, las especies metálicas solubles se sulfuran usando azufre metálico o H_2S o cualquier fuente de azufre tal como disulfuro de dimetilo (DMDS), disulfuro de dietilo (DEDS) o un mercapturo tal como mercaptano de metilo o mercaptano de etilo.

10 De forma ventajosa, los catalizadores se pueden reparar usando gas que contiene H_2S procedente de una corriente de refinera tal como (i) gas combustible o (ii) gas rico en H_2S que está dedicado a la alimentación de unidades de recuperación de azufre (SRU) (por ejemplo, unidades de Claus).

15 En cualquier caso, se desea que la sulfuración de especies metálicas homogéneas en medio orgánico o acuoso produzca partículas de sulfuro metálico finamente divididas con una granulometría definida. La granulometría se puede ajustar variando la agitación, la temperatura del recipiente de reacción y la velocidad de introducción del reactivo de sulfuración o de las especies metálicas.

20 En el caso de un catalizador mineral (por ejemplo, MoS_2 = molibdenita), la granulometría está comprendida entre 50 y 500 μm , preferentemente entre 100 y 200 μm . La concentración es de hasta el 1 % en peso cuando el reactor de producto en suspensión está en funcionamiento.

25 En el caso de precursores liposolubles o hidrosolubles (por ejemplo, dicloruro de dicitropentadienilmolibdeno o de dicitropentadienilhierro), la concentración de los respectivos sulfuro de molibdeno (MoS_2) y sulfuro de hierro (FeS) preparados en el reactor de producto en suspensión en funcionamiento es de hasta 1000 ppm, preferentemente entre 100 y 300 ppm.

Ejemplos de composiciones de pasta de POX que se generan:

Ejemplo 1

30 Residuo viscofraccionado al vacío de Ural (V: 212 ppm y Ni: 71 ppm). Composición media de la pasta después de la gasificación en una planta de POX: 25-35 % en peso de vanadio, 8-15 % en peso de níquel, 10-22 % en peso de hierro, fase orgánica, más materia orgánica 30-55 % (20-35 % en peso de agua).

35 La hidroconversión en suspensión del residuo viscofraccionado de Ural anteriormente mencionado con 200 ppm de Mo más la gasificación da lugar a una composición media de la pasta:

21-30 % en peso de molibdeno, 23-32 % en peso de vanadio, 7-14 % en peso de níquel, 9-20 % en peso de hierro, fase orgánica más materia orgánica 9-32 % (18-32 % de agua).

40 Ejemplo 2

45 Sobre el residuo viscofraccionado al vacío de Ural, la hidroconversión en suspensión con 350 ppm de Mo, 50 ppm de V más la gasificación da lugar a una composición media de la pasta: 25-35 % en peso de molibdeno, 15-21 % en peso de vanadio, 5-9 % en peso de níquel, 6-13 % en peso de hierro, fase orgánica más materia orgánica 6-21 % en peso (12-21 % en peso de agua).

Ejemplo 3

50 Sobre residuo promedio al vacío (contenido de V: 20 a 400 ppm, Ni: 5 a 150 ppm), la hidroconversión en suspensión con 200 ppm de Mo más la gasificación da lugar a una composición media de la pasta:

27-38 % en peso de molibdeno, 2-43 % en peso de vanadio, 7-27 % en peso de níquel, 7-14 % en peso de hierro, fase orgánica más materia orgánica 7-23 % en peso (13-23 % en peso de agua).

55 Las unidades en suspensión pueden funcionar con diferentes tipos de alimentación: residuos a presión atmosférica y al vacío, brea procedente del desasfaltado, petróleo desasfaltado, efluentes viscofraccionados (craqueo térmico), aceites de esquisto, biomasa procedente de pirólisis y tratamiento hidrotérmico, carbón y, al menos en teoría, coque de petróleo de coquización retardada.

60 También se pueden coprocesar otras alimentaciones junto con el residuo de petróleo: neumáticos, polímeros, betún de carretera.

Características de la alimentación:

65 Los aceites de esquisto son ricos en impurezas. Un aceite de esquisto típico tiene las siguientes características promedio:

Tabla 1a: Características típicas de aceite de esquisto

Característica	Valor observado	Unidad
gravedad	900-1076	kg/m ³
° API	7,9-25	
C	78-86	% en peso
H	7,5-12	% en peso
H/C	1,2-1,7	Relación atómica
O	0,7-7,5	% en peso
S	0,5-7,5	
N	0,1-2,5	% en peso
Arsina	5,6-50	ppm
Antimonio Sb		
Olefinas (número de bromo)	20-1260	g de Br ₂ /100 g

Tabla 1b: Destilación simulada típica de un aceite de esquisto

Ejemplo de destilación simulada típica:		
IP	80	°C
10 % en peso	200	°C
20 % en peso	250	°C
50 % en peso	400	°C
70 % en peso	450	°C
90 % en peso	560	°C

5 Método de destilación simulada:

Se introducen hidrocarburos en una columna de cromatografía de gases y se separan de acuerdo con su punto de ebullición y la afinidad con la fase estacionaria. Se incrementa la temperatura de la columna. Los puntos de ebullición se deducen de una curva de calibración, obtenida en las mismas condiciones operativas con una mezcla de hidrocarburos conocida.

La columna usada es una Simdis HT 750 de Analytical Controls; longitud = 5 m; película = 0,09 µm; diámetro interno = 0,53 mm (n.º art AC: 24001.065). Como mezcla de calibración se puede usar lo siguiente:

1. Una mezcla C₅-C₂₈ de Analytical Controls (n.º art AC: 59.50.101A),
2. Una mezcla de C₃₀-C₁₂₀ de Analytical Controls (n.º art AC: 59.50.100B).

IP significa punto de destilación inicial: temperatura correspondiente al área de una curva del 0,5 % del área completa del cromatograma.

FP significa punto de destilación final: temperatura correspondiente al área de una curva del 99,5 % del área completa del cromatograma.

El aceite de esquisto contiene algunas impurezas que son venenos catalíticos tal como la arsina (AsH₃). La arsina es el peor veneno de los catalizadores de hidroprocesamiento (NiMo, CoMo). Los procesos alternativos para el refinado del aceite de esquisto se ven perjudicados por la presencia de arsina, que envenena sus funciones catalíticas. Durante el hidrotratamiento, la arsina se deposita sobre el catalizador y queda atrapada como arseniuro de níquel. Preferentemente, se añade catalizador fresco de forma continua de manera que el envenenamiento del catalizador no tenga ningún impacto sobre los rendimientos de hidroprocesamiento de la suspensión o sobre la calidad del efluente.

Tabla 2a: Características típicas de residuos a presión atmosférica y al vacío

Característica	Valor observado	Unidad
Gravedad	995-1030	kg/m ³
° API	10,7; 5,8	
C	82-85	% en peso
H	09,14	% en peso
H/C	1,3-2	Relación atómica

ES 2 556 753 T3

Característica	Valor observado	Unidad
S	0,3-4	% en peso
Ni	1-94	ppm
V	5-448	ppm
Asfaltenos C ₇ (ASTM D6560)	2-20	% en peso

Tabla 2b: Destilación simulada típica de residuos a presión atmosférica y al vacío

Ejemplo de destilación simulada típica:		
IP	433	°C
10 % en peso	544	°C
20 % en peso	576	°C
50 % en peso	636	°C
70 % en peso	688	°C
FP 88 % en peso	748	°C

Tabla 3a: Características típicas de la brea

Característica	Valor observado	Unidad
Disolvente de desasfaltado	C ₃ a C ₅	-
Gravedad	1,1-1,2 a sólido	t/m ³
Carbón Conradson	50	% en peso
Azufre	6,5	% en peso

5

Tabla 3b: Destilación simulada típica de brea

Ejemplo de destilación simulada típica:		
1 % en peso	222	°C
10 % en peso	310	°C
30 % en peso	590	°C
50 % en peso	682	°C
FP 57 % en peso	740	°C

Tabla 4a: Características típicas de aceite de desasfaltado

Característica	Valor observado	Unidad
Disolvente de desasfaltado	C ₃ a C ₅	-
Gravedad	0,970-1,025	t/m ³
Carbón Conradson	7-22	% en peso
Azufre	15	% en peso
Asfaltenos C ₇	<0,05 -3	% en peso

10

Tabla 4b: Destilación simulada típica de aceite de desasfaltado

Ejemplo de destilación simulada típica:		
IP	371	°C
10 % en peso	513	°C
20 % en peso	543	°C
50 % en peso	603	°C
70 % en peso	643	°C
FP 95 % en peso	741	°C

Tabla 5a: Características típicas de residuo viscofraccionado

Característica	Valor observado	Unidad
Gravedad	995-1080	kg/m ³
Carbón Conradson	22-33	% en peso

Tabla 5b: Destilación simulada típica de residuo viscofraccionado

Ejemplo de destilación simulada típica:		
IP	384	°C
10 % en peso	496	°C
20 % en peso	536	°C
50 % en peso	613	°C
70 % en peso	680	°C
FP 82 % en peso	748	°C

Tabla 6: Características típicas de polímeros

Composición elemental (base seca)	Valor observado	unidad
C	40-96	% en peso
H	3,4	% en peso
H/C	0,38-1,20	Relación atómica
O	0-50	% en peso

5

Tabla 7: Características típicas de coque de petróleo:

Composición elemental (base seca)	Valor observado	unidad
C	86-88	% en peso
H	3,4	% en peso
H/C	0,41-0,56	Relación atómica
N	1	% en peso
S	7,5	% en peso
Ni + V	750	ppm

Tabla 8: Características típicas de bio-aceite de pirólisis

Característica	Valor observado	Unidad
Contenido de humedad	15-30	% en peso
Composición elemental (base seca):		
C	54-58	% en peso
H	5,8	% en peso
H/C	1,03-1,78	Relación atómica
N	0-0,2	% en peso
O	35-40	% en peso
Sólidos	0,2-1	% en peso

Tabla 9: Características típicas de suspensión procedente de bio-aceite de pirólisis, normalmente enviado a gasificación

10

Característica	Valor observado	Unidad
Contenido de humedad	9-18	% en peso
Composición elemental (base seca):		
C	72-75	% en peso
H	3-5	% en peso
H/C	0,48-0,83	Relación atómica
O	20-25	% en peso
Partículas de coque	40	% en peso

Tabla 10: Características típicas de bio-aceite procedente de la conversión hidrotérmica

Característica	Valor observado	Unidad
Contenido de humedad	9	% en peso
Composición elemental (base seca):		
C	73,7	% en peso
H	7,6	% en peso
H/C	1,24	Relación atómica
O	15,3	% en peso
N	3,3	% en peso

Ahora se describen las características y funcionamiento de una suspensión piloto.

5 Se calienta una alimentación pesada, por ejemplo, residuo al vacío, para reducir su viscosidad, se mezcla con gas rico en hidrógeno (preferentemente hidrógeno desprovisto de contaminantes que puedan perjudicar la actividad de los catalizadores), y con un catalizador disperso.

10 El catalizador disperso se prepara en la unidad piloto de la suspensión mediante activación de un precursor catalítico en un recipiente agitado, según el procedimiento siguiente. El precursor catalítico se inyecta en el recipiente agitado, eventualmente con un disolvente y/o dispersante, junto con un agente de sulfuración. La mezcla se puede calentar en condiciones operativas opcionalmente programables (temperatura, presión, concentración del agente de sulfuración, tiempo de residencia) dependiendo del agente de sulfuración y del precursor catalítico.

15 La unidad de suspensión está equipada con dos recipientes agitados tales que mientras se prepara el catalizador en un recipiente, el contenido del otro recipiente se introduce en el piloto.

20 La alimentación, el catalizador y el hidrógeno se mezclan juntos y se envían a la sección de reacción. Esta sección contiene al menos uno y preferentemente dos o más reactores. El uso de varios reactores permite la utilización de diferentes condiciones y catalizadores de reacción, dependiendo de la alimentación a tratar y de las expectativas en las especificaciones del producto final.

Los efluentes se separan usando separadores, separadores por arrastre, filtros y una columna de vacío.

25 La unidad puede reciclar el residuo restante a presión atmosférica o al vacío.

Las condiciones operativas aplicadas pueden alcanzar hasta 20 MPa y 480 °C en el reactor.

30 Se puede diseñar una planta de tratamiento en suspensión convencional de acuerdo con el documento de Estados Unidos 6.190.542.

35 Ahora se describe la invención con referencia a las Figuras 1-2 adjuntas, que representan métodos no limitantes para mejorar una alimentación pesada y para el reciclaje de los metales contenidos en un residuo que contiene metales obtenido de la misma.

Los siguientes Ejemplos y Figuras ilustran la invención.

La Figura 1 representa una unidad de suspensión utilizada para la mejora de una alimentación pesada;

40 La Figura 2 representa una unidad de tratamiento de aguas residuales para el reciclaje de metales contenidos en las aguas residuales procedentes de un proceso de gasificación/oxidación parcial de un residuo que contiene metales procedente de una unidad de suspensión representada en Figura 1.

La Figura 3 representa los rendimientos de H₂S (% en peso) para los diferentes ensayos del Ejemplo A (tiempo de reacción: 1 hora; temperatura: 430 °C).

45 La Figura 4 representa la relación atómica H/C en el líquido en la fracción 500+ para los diferentes ensayos del Ejemplo A (tiempo de reacción: 1 h; temperatura: 430 °C).

La Figura 5 representa la conversión de la fracción 500+ en función de la temperatura del reactor con dos precursores catalíticos de hierro solubles en aceite: ferroceno (Fe-cene) y octoato de hierro (Fe-octo). Condiciones de ensayo (Ejemplo B): tiempo de reacción = 1 h; concentración de catalizador = 5000 ppm en peso de metal. Las cruces (x) indican experimentos en los que se produjo la formación de coque.

50 La Figura 6 representa la conversión de la fracción 500+ en función de la temperatura del reactor con dos precursores catalíticos de molibdeno solubles en aceite: molibdenoceno (Mo-cene) y octoato de molibdeno (Mo-octo). Condiciones de ensayo (Ejemplo C): tiempo de reacción = 1 h; concentración de catalizador = 5000 ppm en peso de metal. Las cruces (x) indican experimentos en los que se produjo la formación de coque.

55

Con referencia a la Figura 1 ahora se describe una planta de tratamiento en suspensión piloto mejorada así como su funcionamiento:

5 Se procesa una alimentación de acuerdo con tres secciones principales: preparación de aditivo y alimentación **10, 20**, reacción **40, 50**, y separación **55, 60, 70**. Se puede añadir una separación sólido-líquido **80** opcional adicional. Cada sección puede estar formada de tres partes diferentes:

- 10 1. Preparación de aditivos y alimentación: activación del precursor, mezcla del hidrógeno, del catalizador y de la alimentación, calentamiento.
 2. Reacción: uno o más reactores en serie (preferentemente hasta 3) para, por ejemplo, la eliminación de azufre, nitrógeno, oxígeno, y opcionalmente arsina y fósforo.
 3. Separación: separadores, fraccionamiento atmosférico D1, **60**, fraccionamiento al vacío D2, **70**, filtración **80**, intercambio de calor **30**.

15 1- Preparación de aditivos y alimentación:

El aditivo catalítico se añade a diferentes concentraciones, dependiendo de sus propiedades (reactividad, especificidad, condiciones operativas (temperatura, presión)...).

20 Los metales sulfurados activos para la hidroconversión se añaden a concentraciones entre 10 y 100.000 ppm, preferentemente entre 100 y 10.000 ppm, más preferentemente entre 200 y 1000 ppm.

Los metales activos para la hidroconversión son metales de transición y estaño. Los metales preferidos se seleccionan entre Mo, Ni, Co, W, Cr, V, Fe, Sn y sus combinaciones.

25 El precursor catalítico se puede manipular como soluble en agua, soluble en aceite o sólido pulverizado muy fino, dependiendo de las condiciones de sulfuración posteriores.

30 La sulfuración se puede realizar usando un agente de sulfuración **15, 25** (tal como DMDS), H₂S o el azufre contenido en la alimentación.

35 Para mejorar la dispersión aditiva y limitar la espumación, se pueden añadir sólidos triturados u otros aditivos (por ejemplo, coque triturada al 2 % en peso, granulometría de 300 a 500 µm; alúmina; tiosilicatos; sulfonatos o carbonato de calcio; así como cualquier otro aditivo adecuado como los descritos en la patente de Estados Unidos 5.954.945).

Se pueden mezclar hidrocarburos líquidos (corrientes **11, 21**) (disolvente, alimentación a tratar, destilado...) con estos aditivos en concentraciones adecuadas dependiendo del tipo de aditivo.

40 Se añade hidrógeno o un gas rico en hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H₂S **11, 12** a los caudales adecuados. Parte del gas rico en hidrógeno **22** se inyecta corriente arriba del precalentador **30** junto con la alimentación, para limitar el coque del horno. El resto del H₂ se añade corriente arriba de la primera sección de reacción **42**, y posiblemente de la segunda sección de reacción **52**.

45 La activación del aditivo catalítico se puede conseguir en recipientes dedicados **10, 20**.

Las condiciones de activación del aditivo catalítico difieren dependiendo del tipo de aditivo catalítico y de la composición de la alimentación a tratar **11, 21**: temperatura (incluyendo a veces las fases), presión, relación de agente de sulfuración **15, 25**, agitación.

50 Se pueden disponer dos (o más) recipientes **10, 20** en paralelo, de manera que se puedan activar dos aditivos catalíticos diferentes. De esa forma, la hidroconversión se puede beneficiar del efecto sinérgico de diferentes aditivos catalíticos. En la medida en que las condiciones de reacción estén próximas (temperatura óptima, presión (hidrógeno, otros gases), opcionalmente tiempo de reacción), se pueden añadir dos catalizadores diferentes en el mismo reactor **40, 50**. Si los tiempos de reacción difieren de un catalizador a otro, su concentración en el mismo reactor se puede adaptar en consecuencia. En el presente esquema 2, el aditivo catalítico procedente del recipiente **20** se puede introducir delante del precalentador **30** mediante la línea de alimentación **26**.

60 Si las condiciones operativas difieren enormemente, se prefiere añadir diferentes aditivos catalíticos en reactores separados **40, 50**. Se añaden reactores adicionales a propósito cuando sean necesarias condiciones suplementarias o condiciones de reacción diferentes.

65 El aditivo catalítico procedente del recipiente **20** también se puede añadir directamente en un reactor aparte **50** mediante la línea de alimentación **27**. La línea de alimentación **27** puede estar equipada con una solución de precalentamiento (no representada en la Figura 1).

2- Reacción

La alimentación mixta del aditivo **31** y la alimentación **32** se mezclan y se envían al precalentador **30**. La corriente precalentada **41** se mezcla con el hidrógeno **42** necesario.

5 La alimentación y el gas rico en hidrógeno **42** suplementario opcional se presurizan y se introducen en la sección de reacción de hidroprocesamiento.

El hidroprocesamiento se realiza en reactores de hidrotratamiento (HT) (HT1 **40**, HT2 **50**) en fase en suspensión.

10 La fase de hidroprocesamiento HT1 **40** preferentemente se mantiene a una temperatura entre 360 y 480 °C, preferentemente entre 400 y 440 °C, y a una presión de 5 a 30 MPa, preferentemente de 10 a 20 MPa.

El reactor puede funcionar en corriente de caudal ascendente o caudal descendente.

15 Los efluentes **51** opcionalmente se envían a un segundo reactor **50**. Cuando sea necesario, los efluentes **51** se pueden enviar junto con el aditivo catalítico **27**, y/o **31** (no representado en la Figura 2) e hidrógeno adicional o gas rico en hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H₂S **52** para compensar el consumo de hidrógeno en HT1 o incrementar la cubierta de hidrógeno.

20 La fase de hidroprocesamiento HT2 **50** preferentemente se mantiene a una temperatura de 360 a 480 °C, preferentemente de 380 a 440 °C, y a una presión de 5 a 30 MPa, preferentemente de 10 a 20 MPa.

El reactor puede trabajar en un reactor de caudal ascendente o caudal descendente.

25 - Separación

Esta sección se caracteriza por el envío del efluentes líquidos **51** o **56** a fraccionamiento a presión atmosférica, seguido de fraccionamiento al vacío.

30 En la salida del reactor, los efluentes **51** o **56** se someten a destilación súbita en un recipiente **55** dedicado para eliminar los gases **57**. El efluente líquido **61** se recoge y se envía a fraccionamiento a presión atmosférica D1 **60**.

35 Los gases **57** contienen hidrocarburos, H₂ y H₂S. Después de la eliminación de hidrocarburos, el H₂ y la corriente que contiene H₂S se pueden reciclar (posición de las corrientes **12-15** y **22-25**: H₂ para consumo en el proceso y H₂S para la activación del precursor catalítico).

El fraccionamiento a presión atmosférica **60** se puede realizar usando una columna de destilación convencional o tecnologías de evaporación de película delgada.

40 Los productos de cabeza del fraccionamiento a presión atmosférica **62**, **64** se condensan y se recuperan, y se valorizan en forma de destilado atmosférico convencional.

45 El producto de cola del fraccionamiento a presión atmosférica **63** se envía a fraccionamiento al vacío **70**.

Como opción, el producto de cola del fraccionamiento a presión atmosférica se puede reciclar en los reactores 1 y 2 aguas arriba en forma de corriente **75**.

50 El fraccionamiento al vacío **70** se puede realizar usando una columna de destilación convencional o mediante tecnologías de evaporación de película delgada.

Los productos de cabeza del fraccionamiento al vacío **71**, **72** se condensan, se recuperan y se valorizan como destilado al vacío convencional.

55 El producto de cola del fraccionamiento al vacío **73** se envía a la purga **74**, al reciclaje **75** o a un tratamiento adicional tal como separación sólido-líquido **80**, en el que los sólidos **83** se separan de los residuos remanentes.

60 Los productos de cola al vacío remanentes **73** se pueden purgar **74** o se pueden volver a reciclar parcialmente a una sección del hidroconversión de una primera sección **40** (corriente **76**) o a una segunda sección **50** (corriente **77**) (tasa de recirculación del 0 al 100 %).

El reciclaje en la segunda sección **50** puede ser una ventaja, puesto que se usan condiciones operativas más suaves u otros catalizadores. Obviamente, el producto de cola al vacío remanente **73**, que ya ha pasado a través de la sección de reacción, puede ser más difícil (específico) de hidroconvertir.

65

Opción de separación

5 El segundo (o más) reactor **50** se puede colocar después del fraccionamiento a presión atmosférica **60**. En este caso, el reactor **50** se introduce con la corriente **63** y las alimentaciones **70** con la corriente **56**. De esta forma, solo el residuo a presión atmosférica **63** entra en el segundo reactor HT2 **50** este segundo reactor se puede procesar en condiciones operativas diferentes (temperatura más suave, recipiente catalítico específico **20**).

Recuperación de sólidos

10 Los productos de cola al vacío remanentes para reciclar **73-77** contienen sólidos (catalizador, minerales, coque, sedimentos). Estos sólidos pueden contribuir al taponamiento durante su funcionamiento o al deterioro de los materiales.

15 Estos sólidos, que incluyen catalizador, aditivo, o sedimentos/coque, se pueden eliminar usando una separación líquido/sólido.

Se pueden usar diferentes separaciones: filtros, membranas o centrífugas o equivalentes.

20 El tamaño de los filtros depende del catalizador **13, 23** y del aditivo **14, 24** añadido.

Las dificultades en la separación sólido-líquido derivan del hecho de que el residuo al vacío remanente **73** (denominado copos) es viscoso y tiene una densidad próxima a la de los sólidos a eliminar.

25 Las membranas y los filtros pueden estar sometidos a taponamiento. La eficacia de las centrífugas se incrementa con la diferencia de densidad entre los dos elementos a separar.

Una solución se encuentra en la posición apropiada de esta separación sólido-líquido **80**: situada aguas arriba del fraccionamiento, la filtración se realizará con una fracción líquida menos viscosa y menos densa.

- 30 – Aguas abajo del fraccionamiento al vacío: la filtración del residuo al vacío, denominado copos (posición 1, posición convencional representada en la Figura 1).
 – Aguas arriba del fraccionamiento a presión atmosférica: sobre el efluente sometido a destilación súbita (posición 2, no representado)
 35 – Aguas arriba del fraccionamiento al vacío: la filtración del residuo a presión atmosférica (posición 3, no representado). Podemos beneficiarnos de la gran diferencia de presión.

El líquido procedente de la separación **84** está esencialmente desprovisto de sólidos o al menos es más pobre en sólidos dependiendo de la eficacia de la separación (por ejemplo, porosidad del filtro).

40 Los sólidos se recuperan en la corriente **83**. Estos sólidos se envían en última instancia a la unidad de POX con vistas a la generación de hidrógeno y al reciclaje de los metales o cualquier otra unidad de re-tratamiento adecuada (por ejemplo, un horno) con vistas al reciclaje de los metales.

45 De acuerdo con la invención, los sólidos recuperados sobre la corriente **83** se tratan en una unidad de POX, en la que se calcinan a 1300 °C en presencia de agua y oxígeno para producir monóxido de carbono, hidrógeno y un residuo que contiene metales. Dicho residuo que contiene metales contiene de esta forma metales procedentes del catalizador agotado que contiene metales y/o de la alimentación hidrocarbonada que contiene metales (o una alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales). Dicho de otro modo, este residuo que contiene metales contiene metales del catalizador y/o de la alimentación y eventualmente material de carbono si la combustión no es
 50 completa.

Este residuo que contiene metales se recoge y se calcina para eliminar el material que contiene carbono. El gas resultante se lava con agua de circulación para eliminar el hollín.

55 El método de procesamiento de aguas residuales se describe ahora con respecto a la Figura 2.

Las aguas residuales **91** se tratan en una columna de arrastre **90** para la eliminación de gases en presencia de vapor de agua **92**. El agua desgasificada **101** a continuación se conduce a un primer recipiente de reacción agitado **100**, dentro del cual se añaden una solución de clorosulfato de hierro (III) FeClSO_4 al 40 % en peso, una solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 al 96 % en peso, si es necesario una solución de hidróxido sódico NaOH al 23 % en peso, además de una solución polielectrolítica.

La dosificación del FeClSO_4 se regula de tal manera que se añaden de 22 a 27 l/hora a 80 a 120 m³/hora de aguas residuales. La dosificación de H_2SO_4 es la adición principal para garantizar un valor de pH ácido. El valor de pH se
 65 ajusta entre 4,5 y 5,5. Si es necesario se puede añadir una solución de NaOH para regular el valor de pH. Se añaden de 300 a 400 ml de una solución polielectrolítica por m³ de aguas residuales entre el recipiente de reacción

100 y un espesante de clarificación y el separador **110** como aditivo de floculación para mejorar la capacidad para sedimentar la materia sólida que se forma. Un ejemplo de aditivo de floculación (polielectrólito) incluye una mezcla de polímeros, tensioactivos y sílice.

5 El espesante de clarificación y el separador **110** (instrumento: SEDIMAT-espesante de clarificación pesado) permite la separación de la materia sólida. La materia sólida se hunde lentamente hacia el suelo del recipiente y espesa en un lodo. El lodo fluye hacia un tanque de tamponación de lodos, depósito de la parte de desagüe del proceso para obtener un primer precipitado **112**; mientras que el agua clarificada restante (agua ácida **121**) fluye hacia el recipiente de reacción **120**.

10 Dentro del recipiente de reacción **120**, se añade algo de aditivo de floculación (0,5 a 2 l/hora) y la adición de FeClSO_4 regula el valor de pH básico, entre 7,8 y 8,5 (la ventaja del FeCl SO_4 es minimizar la adición de NaOH). De forma similar, algo de polielectrólito optimiza la floculación. En este caso, el polielectrólito es un aditivo de floculación catiónico que mejora la floculación y la precipitación, y por tanto la recuperación del metal.

15 El agua alcalina **131** procedente del recipiente de reacción **120** se lleva a un segundo separador **130** en el que se recupera un segundo precipitado **132**.

20 El agua clarificada separada (agua alcalina **131**) se neutraliza adicionalmente en el recipiente de neutralización **140** mediante la adición de H_2SO_4 y se recoge en un depósito colector **150** para su reciclaje en la refinera o para su purificación adicional.

25 Los precipitados **112** y **132** recuperados de los separadores **110** y **112** se desaguan por filtración o cualquier medio adecuado para obtener pastas. Para este objetivo un medio adecuado es una prensa de filtro. La humedad residual depende de la calidad de la tela coladora del filtro de la prensa de filtro, y es del 20 al 35 % aproximadamente. Estas pastas se tratan posteriormente para la recuperación de metales como se ha explicado anteriormente.

30 Ejemplos de hidroconversión de un residuo al vacío que produce un catalizador agotado y una alimentación hidrocarbonada que contiene metales a la cual se le puede aplicar el método para el reciclaje de metales de la presente invención.

Se ha realizado la hidroconversión y el hidrotreamiento de un residuo al vacío. El residuo al vacío sometido a ensayo presenta las siguientes características:

35 Tabla 11: Características del residuo al vacío sometido a ensayo (residuo arábigo pesado al vacío)

Característica	Valor
API	3
Densidad a 15 °C (g/ml)	1,0581
Azufre (% en peso)	5,58
Nitrógeno (% en peso)	0,54
MCRT ASTM D4530 (% en peso)	25,0
Asfaltenos (C_7 INSOL.), % en peso	19,7
C, % en peso	84,2
H, % en peso	9,9
H/C, relación atómica	1,41
Ni, ppm	70
V, ppm	215
Puntos de corte de la norma ASTM D7169	
Fracción de IBP-200 °C (% en peso)	0,0
Fracción de 200-350 °C (% en peso)	0,0
Fracción de 350-500 °C (% en peso)	3,10
Fracción 500-FBP (% en peso)	96,9
MCRT: Ensayo de Micro Residuos de Carbono	

40 Todos los ensayos se han realizado en un reactor discontinuo agitado de 500 ml con la introducción continua de hidrógeno a una presión constante. Las condiciones operativas son una presión total a 15 MPa, una temperatura entre 420 y 450 °C, un caudal de H_2 establecido a 100 NI/h y una velocidad de agitación de 900 rpm.

El residuo al vacío se precalienta para reducir su viscosidad y permitir su transferencia al reactor. Se añaden precursores catalíticos (octoato de molibdeno, octoato de níquel, octoato de hierro, ferroceno y/o molibdenoceno) y

DMDS líquido al residuo al vacío precalentado en el reactor, que a continuación se cierra. A continuación se añade hidrógeno y la temperatura se incrementa con dos fases a 250 °C y 320 °C durante 10 minutos cada una. A continuación se incrementa rápidamente la temperatura del reactor hasta los valores operativos.

5 Al final del ensayo, el reactor se enfría y se despresuriza. Todos los efluentes líquidos y gaseosos se recogen, se pesan y se analizan.

10 Los gases se analizan en línea mediante cromatografía de gases (Agilent G2891 micro Gas Chromatograph) y los productos de reacción se analizan mediante cromatografía de gases a alta temperatura (norma ASTM D7169) para determinar los rendimientos.

Ejemplo A

15 En esta serie de ensayos, el contenido de metal catalítico total (molar) se mantiene constante pero se modifica la relación de Ni/Mo entre 0 y 0,5. Para esta serie de ensayos, la temperatura operativa se fija a 430 °C durante una hora.

Tabla 12: concentración de metales catalíticos en los diferentes ensayos (ppm en peso, en base al peso de la alimentación)

Ensayo	01	02	03	04
Relación de Ni/Mo (mol/mol)	0	0,1	0,3	0,5
Catalizador de Mo (ppm en peso)	500	454	384	333
Catalizador de Ni (ppm en peso)	0	28	71	102

20 Para esta serie de ensayos, se añaden por separado tanto molibdeno como níquel a la alimentación en forma de octoato, que se encuentran ambos en estado líquido en condiciones ambientales.

25 El octoato de molibdeno supuestamente tiene la fórmula siguiente $C_{32}H_{60}MoO_8$. El octoato de níquel tiene la fórmula siguiente: $C_{16}H_{30}NiO_4$.

30 Se introducen 300 ml de alimentación y la cantidad adecuada de precursores catalíticos a base de molibdeno y níquel (véase Tabla 12). También se introduce el 260 % molar de azufre (en comparación con la cantidad de metales catalíticos, molibdeno y níquel) en forma de DMDS al reactor en forma de agente de sulfuración. El reactor se presuriza con hidrógeno y se calienta hasta la temperatura deseada de 430 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto.

Las composiciones de los productos obtenidos se presentan en la Tabla 13.

35 Para todos los ensayos, no se observa formación de coque.

40 Estos resultados demuestran que la selección adecuada de los catalizadores permite mejorar la calidad de los productos de hidroconversión (en particular más hidrodesulfuración y mayor contenido de hidrógeno en la fracción de cola) sin modificar las condiciones operativas o la tasa de conversión o sin una modificación importante en las relaciones de los productos de conversión.

Los resultados también demuestran que debido a la conversión del corte 500+, la concentración de metales (Mo, Ni, V) en el 500+ restante se incrementa en comparación con la mezcla original de alimentación y metales catalíticos.

45 Tabla 13. Resultados de los ensayos

Ensayo	1	2	3	4
Conversión (+/- 3 %)	42,1	41,6	42,1	43,3
Densidad (15 °C)	1,009	0,992	1,007	1,006
API	9	10	9	9
Efluentes líquidos				
Nafta (C ₅ -200 °C) (% en peso) (*)	6,56	6,30	6,55	6,59
Gasóleo (200-350 °C) (% en peso) (*)	14,51	14,34	14,21	14,59
Gasóleo de vacío (350-500 °C) (% en peso) (*)	21,37	20,84	21,61	21,62
Residuo (500+ °C) (% en peso) (*)	56,30	56,12	56,64	55,68
S (% en peso)	4,90	4,00	3,90	4,00
N (% en peso)	0,60	0,59	0,57	0,58
H/C	1,35	1,44	1,43	1,43

Efluentes gaseosos				
C₁-C₂ (% en peso)	1,45	1,50	1,38	1,32
C₃-C₄ (% en peso)	1,07	1,37	1,11	1,03
Consumo de H₂ % en peso				
	-2,60	-2,15	-3,07	-2,23
Rendimiento de H₂S (% en peso)				
	1,35	1,69	1,56	1,40
Fracción 500+ de efluentes líquidos (*)				
Ni + V + Mo (ppm)	1356	1313	1278	1270
(*) el intervalo se corresponde con el intervalo de destilación.				

Ejemplo B (Ferroceno)

5 Se han realizado una serie de ensayos para comparar el ferroceno y el octoato de hierro como precursores de una fase catalítica activa para la hidroconversión de un residuo al vacío.

El ferroceno tiene la fórmula siguiente: Cp_2Fe (o $(C_5H_5)_2Fe$).

El octoato de hierro tiene la fórmula siguiente: $C_{24}H_{46}FeO_8$

10 Como alimentación se usó el mismo residuo al vacío que en los ejemplos previos. Su composición se presenta en la Tabla 11.

15 Los diferentes ensayos de una serie se han realizado a temperaturas crecientes en el intervalo de 420-450 °C. En el reactor se introdujeron 300 ml de alimentación y precursor catalítico a base de hierro. Por cada precursor catalítico, se añaden 5000 ppm en peso de Fe en forma de Cp_2Fe o como octoato de hierro a la alimentación (ppm en peso: en base al peso de la alimentación). También se añade el 130 % molar de azufre (comparado con el hierro) en forma de DMDS en el reactor como agente de sulfuración. El reactor se presuriza con hidrógeno y se calienta a la temperatura deseada a una tasa de calentamiento de 5 °C/minuto.

20 Se han realizado diversos ensayos con temperatura creciente, hasta que aparece la producción de coque. Esta temperatura se considera la temperatura máxima permisible para la hidroconversión usando el catalizador de fase en suspensión particular.

25 Los resultados se presentan en la Figura 5. En esta gráfica se representan las conversiones frente a la temperatura. Los experimentos en los que se produjo la formación de coque están representados por cruces.

Con el octoato de hierro como precursor, la formación de coque se produjo a 425 °C. La máxima conversión de 500+ sin formación de coque se observó a 420 °C, y fue del 45 % en peso.

30 Con el ferroceno como precursor, la temperatura se pudo incrementar hasta 435 °C sin formación de coque. La conversión de 500+ observada a esta temperatura fue del 57 % en peso.

Esta serie de ejemplos muestra el potencial de los metalocenos como precursores para la obtención de catalizadores con una alta actividad de hidrogenación para la hidroconversión de alimentaciones pesadas.

35 Ejemplo C (molibdenoceno)

Se han realizado ensayos para comparar el dicloruro de bis(ciclopentadienil)molibdeno y el octoato de Mo como precursores de una fase catalítica activa para la hidroconversión de un residuo al vacío. El dicloruro de bis(ciclopentadienil)molibdeno tiene la fórmula siguiente: Cp_2MoCl_2 (o $(C_5H_5)_2 MoCl_2$).

40 El octoato de molibdeno supuestamente tiene la fórmula siguiente: $C_{32}H_{60}MoO_8$

Como alimentación se usó el mismo residuo al vacío que en los ejemplos anteriores. Su composición se presenta en la Tabla 11.

45 Los diferentes ensayos de una serie se han realizado a temperaturas crecientes en el intervalo de 420-450 °C. En el reactor se introdujeron 300 ml de alimentación y precursor catalítico a base de molibdeno. Por cada precursor catalítico, se añaden 500 ppm en peso de Mo en forma de Cp_2MoCl_2 o como octoato de Mo a la alimentación (ppm en peso: en base al peso de la alimentación). También se añade el 260 % molar de azufre (comparado con el molibdeno) en forma de DMDS en el reactor como agente de sulfuración. El reactor se presuriza con hidrógeno y se calienta a la temperatura deseada a una tasa de calentamiento de 5 °C/minuto.

50 Se han realizado diversos ensayos con temperaturas crecientes, hasta que aparece la producción de coque. Esta temperatura se considera la temperatura máxima permisible para la hidroconversión usando el catalizador de fase en suspensión particular.

55

Los resultados se presentan en la Figura 6. En esta gráfica se representan las conversiones frente a la temperatura. Los experimentos en los que se produjo la formación de coque están representados por cruces.

5 Con el octoato de molibdeno como precursor, la formación de coque se produjo a 440 °C. La máxima conversión de 500+ sin formación de coque se observó a 435 °C, y fue del 52 % en peso.

Con el dicloruro de bis(ciclopentadienil)molibdeno como precursor, la temperatura se pudo incrementar hasta 450 °C sin formación de coque. La conversión de 500+ observada a esta temperatura fue del 70 % en peso.

10 El uso de un molibdenoceno permite la aplicación de mayores temperaturas que el uso de octoato de Mo dando lugar así a conversiones más profundas junto con la ausencia de formación de coque.

Ejemplo D (ensayo en blanco)

15 Se ha realizado el mismo ensayo sin catalizador y con una mezcla de residuo a presión atmosférica. La composición de esta alimentación se proporciona en la Tabla 14. El caudal de hidrógeno se estableció a 0 NI/h. La alimentación se procesó durante 30 minutos a una temperatura de 420,5 °C. Se produjo una cantidad importante de coque, que ilustra el efecto del catalizador para la supresión de coque.

20 Tabla 14: Características del residuo al vacío sometido a ensayo (residuo arábigo pesado al vacío)

Característica	Valor
API	
Densidad a 15 °C (g/ml)	0,9671
Azufre (% en peso)	3,13
Nitrógeno (% en peso)	0,25
MCRT ASTM D4530 (% en peso)	8,3
Asfaltenos (C ₇ insol.), % en peso	2,9
Ni, ppm	20
V, ppm	50
Puntos de corte de la norma ASTM D7169	
Fracción de IBP-200 °C (% en peso)	0,0
Fracción de 200-350 °C (% en peso)	5,1
Fracción de 350-500 °C (% en peso)	40,9
Fracción 500-FBP (% en peso)	54,0
MCRT: Ensayo de Micro Residuos de Carbono	

REIVINDICACIONES

1. Método para el reciclaje de molibdeno, vanadio y níquel contenido en un catalizador agotado y/o una alimentación hidrocarbonada que contiene metales, en el que dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales se somete sucesivamente a
- 5
- (i) calcinación realizada para así recoger monóxido de carbono e hidrógeno y eliminar el material que contiene carbono,
 - (ii) lavado con agua del gas en bruto producido mediante la etapa de calcinación (i) y la obtención de aguas residuales,
 - (iii) precipitación de un primer precipitado mediante la acidificación de dichas aguas residuales a pH ácido con ácido sulfúrico y la adición de (FeCl(SO₄)), obteniendo un agua ácida y la separación de dicho primer precipitado de dicha agua ácida,
 - (iv) precipitación de un segundo precipitado mediante la alcalinización de dicha agua ácida a pH alcalino con hidróxido sódico y la adición de (FeCl(SO₄)), obteniendo un agua alcalina y la separación de dicho segundo precipitado,
- 10
- 15 y en el que el primer y/o segundo precipitados se introducen en hierro fundido que da lugar a la obtención de pentóxido de divanadio (V₂O₅), y una aleación reducida de hierro-molibdeno-níquel.
- 20
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (v) dicha agua alcalina se neutraliza adicionalmente con un ácido.
3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales se obtiene mediante el tratamiento de una alimentación hidrocarbonada que contiene metales procedente de una unidad industrial que usa un catalizador que contiene metales, y en el que antes de la etapa (i) dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales se recogen y se tratan para producir monóxido de carbono, hidrógeno y un residuo que contiene metales, dicho residuo que contiene metales que se procesa mediante las etapas (i) a (iv).
- 25
- 30
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el tratamiento de dicho catalizador agotado y/o alimentación hidrocarbonada que contiene metales antes de la etapa (i) es calcinación.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el tratamiento es calcinación en condiciones de oxidación parcial.
- 35
6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la unidad industrial es una planta de tratamiento en suspensión.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la alimentación hidrocarbonada que contiene metales procede de un reactor de una unidad industrial.
- 40
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el metal contenido en el catalizador que contiene metales o en el catalizador agotado que contiene metales y el metal contenido en la alimentación hidrocarbonada que contiene metales o en la alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales cada uno se selecciona independientemente entre aluminio, estaño, metales de transición y sus combinaciones.
- 45
9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el metal contenido en el catalizador que contiene metales y en el catalizador agotado que contiene metales se selecciona entre aluminio, hierro, molibdeno, wolframio, níquel, cobalto y sus combinaciones.
- 50
10. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el metal contenido en la alimentación hidrocarbonada que contiene metales o en la alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales se selecciona entre vanadio, níquel, cobalto, hierro, y sus combinaciones.
- 55
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en el que se usa hidrógeno para la hidroconversión de la alimentación hidrocarbonada que contiene metales.
12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en el que el residuo que contiene metales se recicla para producir catalizador fresco que contiene metales.
- 60
13. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el hidrógeno producido se usa para la hidroconversión de la alimentación hidrocarbonada en reactores de producto en suspensión.
- 65
14. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que dicho catalizador agotado que contiene metales y la alimentación hidrocarbonada residual que contiene metales proceden de un residuo de desasfaltado.

15. Método para la producción de hidrógeno usando el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

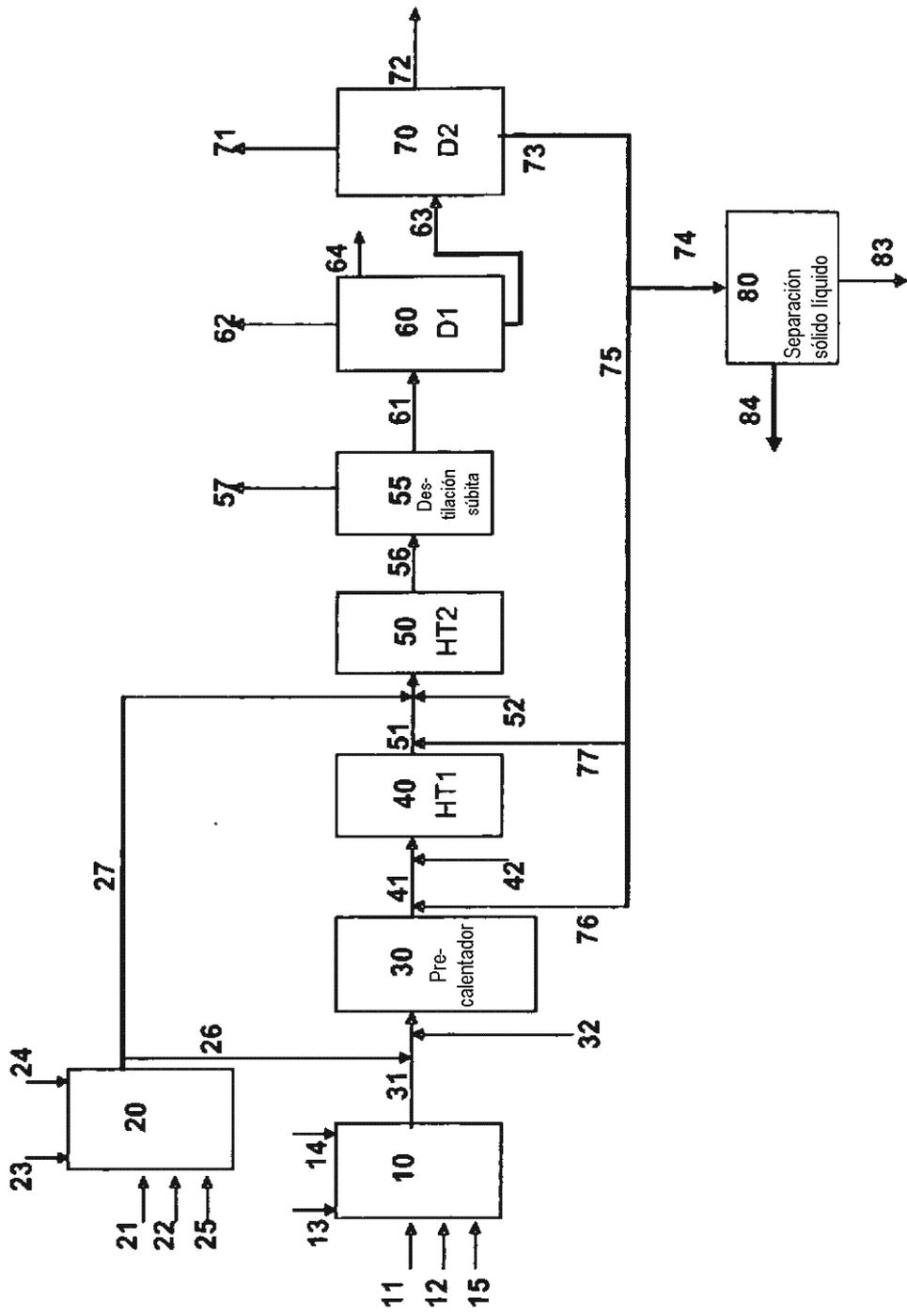


Figura 1

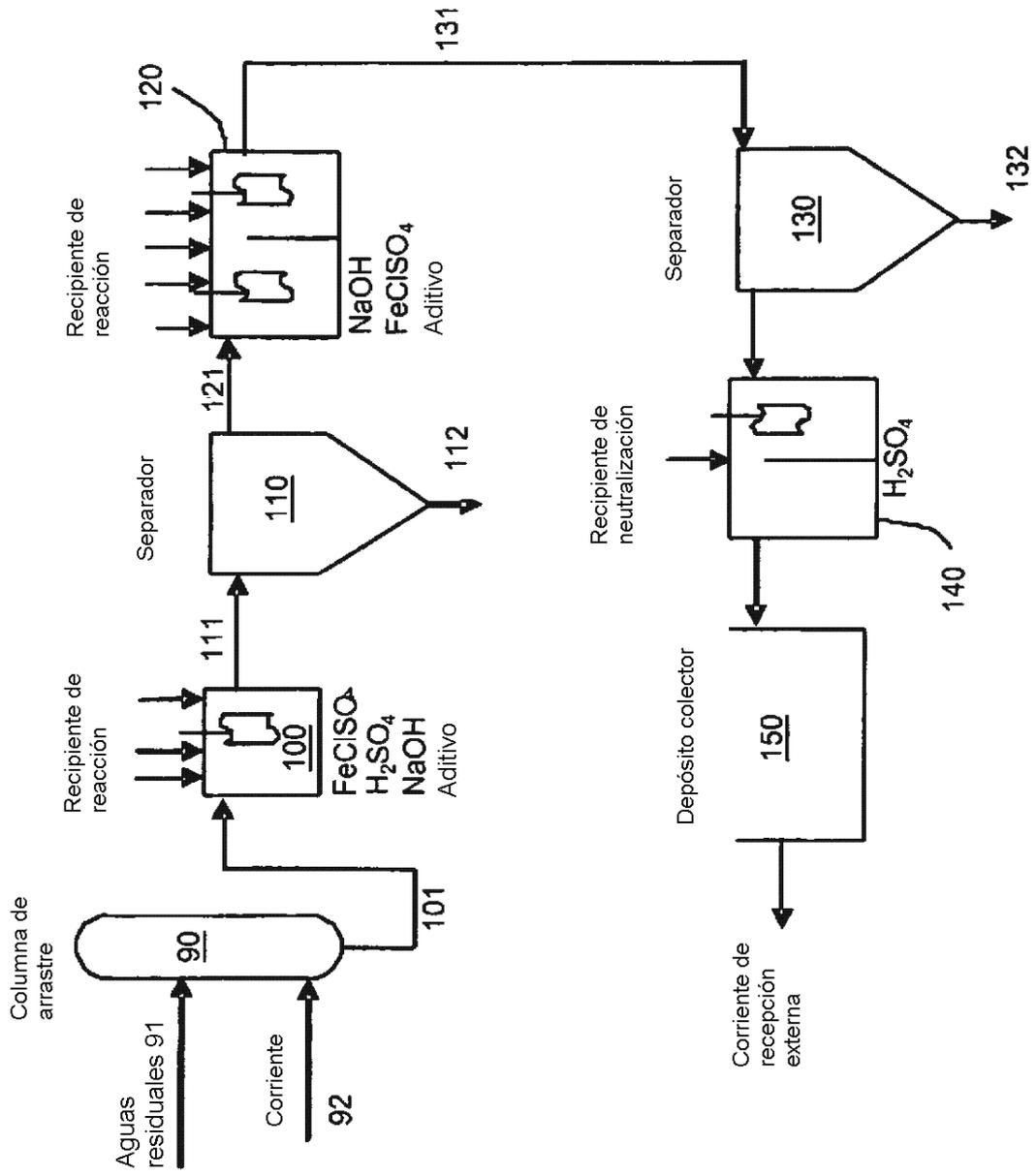


Figura 2

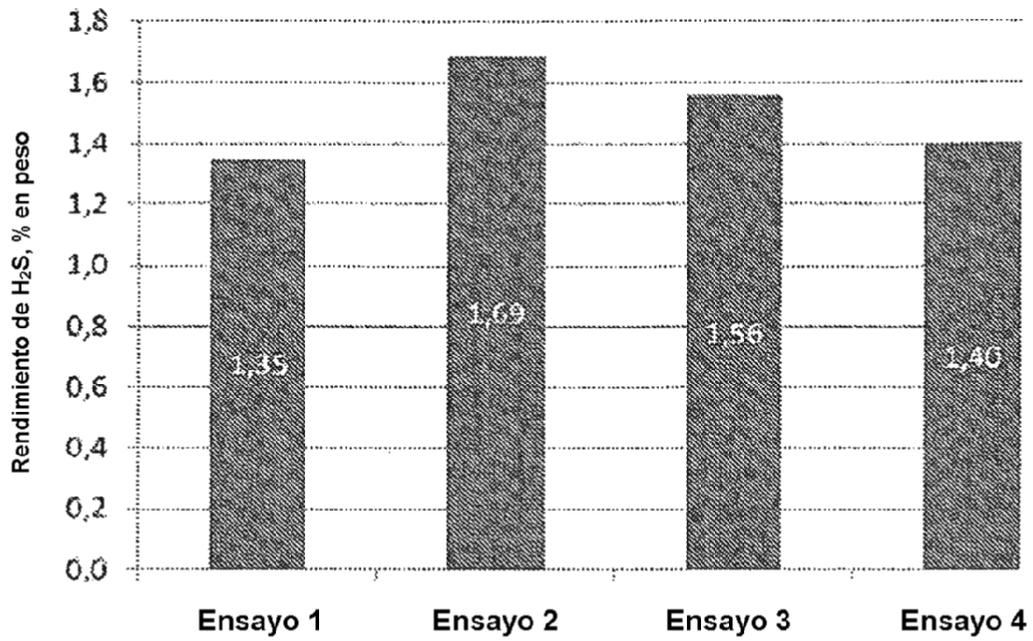


Figura 3

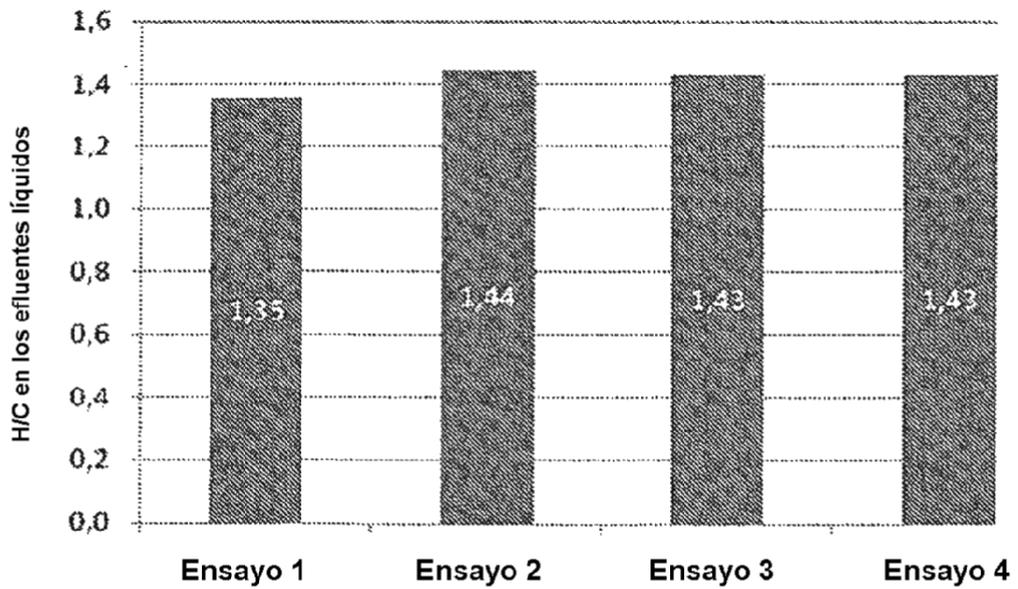


Figura 4

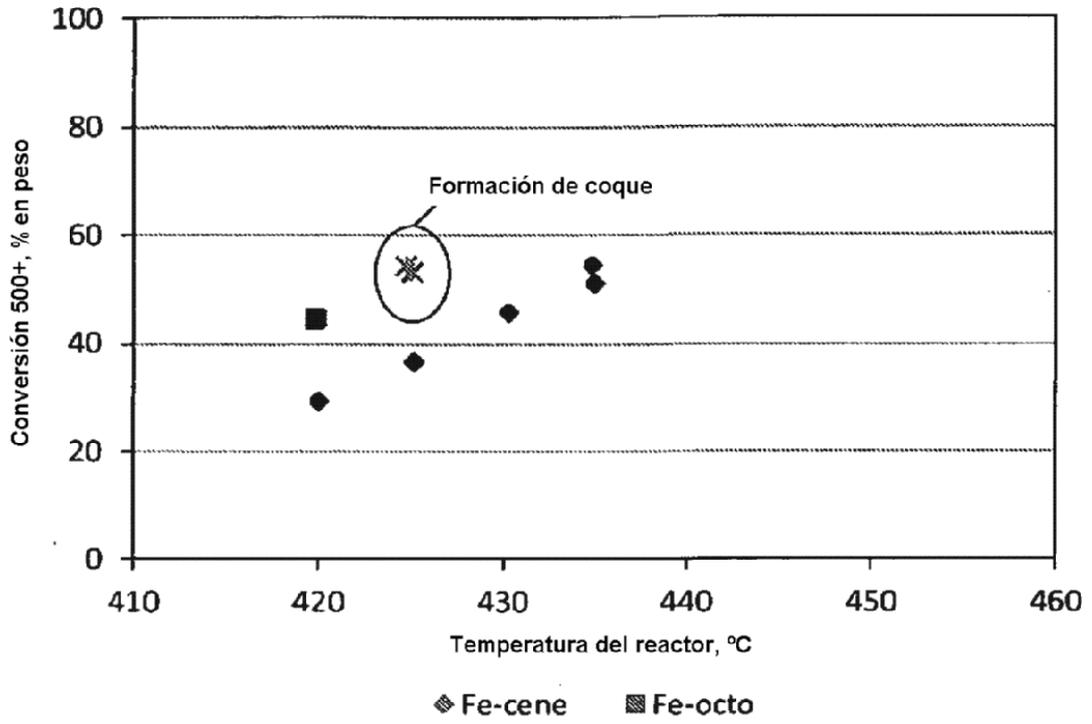


Figura 5

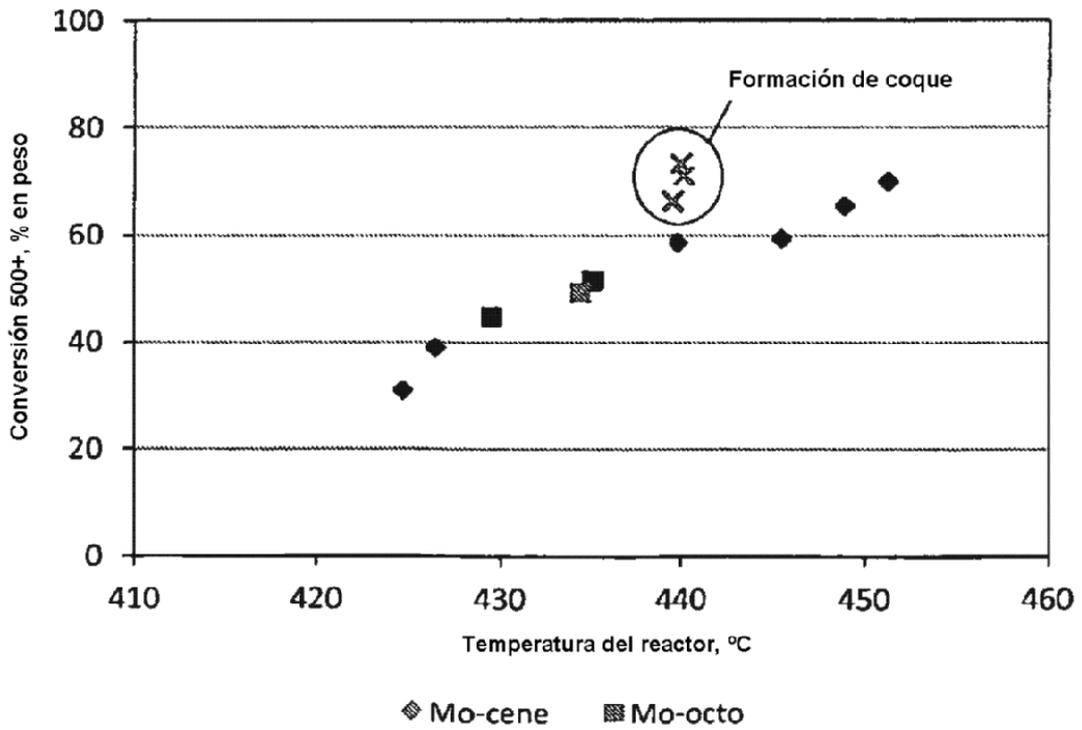


Figura 6