

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 581**

51 Int. Cl.:

**C10G 11/18** (2006.01)

**C10G 45/20** (2006.01)

**C10G 45/22** (2006.01)

**C10G 47/30** (2006.01)

**C10G 49/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2012 PCT/US2012/041857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013 WO2013019320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2012 E 12728013 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2737011**

54 Título: **Materia prima enriquecida en hidrógeno para un proceso de craqueo catalítico fluidizado**

30 Prioridad:  
**29.07.2011 US 201161513303 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2017**

73 Titular/es:  
**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)  
Box 5000  
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:  
**KOSEOGLU, OMER, REFA**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 617 581 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**

Materia prima enriquecida en hidrógeno para un proceso de craqueo catalítico fluidizado

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para craqueo catalítico fluidizado de materias primas de hidrocarburo.

10

Descripción de la técnica relacionada

Los petróleos crudos se usan como materias primas para la producción de productos petroquímicos y combustibles de transporte. Normalmente los combustibles para el transporte se producen mediante procesamiento y combinación de fracciones destiladas a partir del producto crudo para cumplir con las especificaciones de uso final particulares. Aunque las composiciones de petróleo natural o de aceites crudos son significativamente variadas, todos los aceites crudos contienen organoazufres y otros compuestos que contienen azufre. En general, la concentración de compuestos de hidrocarburo que contienen azufre en el aceite crudo entero es menor que aproximadamente el 5 % en peso, teniendo la mayor parte del producto crudo concentraciones de azufre en el intervalo del aproximadamente el 0,5 l aproximadamente el 1,5 % en peso. Debido a que muchas fuentes de aceite crudo disponibles hoy en día tienen un alto contenido en azufre, las fracciones destiladas deben desulfurarse para producir productos que cumplan las especificaciones de rendimiento y/o las normas medioambientales. Incluso después de la desulfuración, los combustibles de hidrocarburo todavía pueden contener cantidades no deseables de azufre.

25 Existen dos modos básicos para la conversión catalítica de materias primas de hidrocarburo en hidrocarburos de punto de ebullición más bajo. El primer modo es la conversión catalítica de la materia prima de hidrocarburo con hidrógeno añadido a temperaturas de conversión de reacción menores que aproximadamente 540 °C y la zona de reacción que comprende un lecho fijo de catalizador. El segundo modo es la conversión catalítica de hidrocarburos sin la adición de hidrógeno a la zona de conversión, que normalmente se realiza a temperaturas de aproximadamente 480 °C a aproximadamente 550 °C usando una corriente de circulación de catalizador.

El primer modo, conocido comúnmente como proceso de hidrocrqueo de lecho fijo, ha conseguido aceptación comercial por refinadores de petróleo, pero este proceso tiene varias desventajas. A fin de intentar lograr ejecuciones largas y funcionamiento de alta fiabilidad, los hidrocrqueadores de lecho fijo requieren un alto inventario de catalizador y una zona de reacción de presión relativamente alta que generalmente se hace funcionar a 150 kg/cm<sup>2</sup> o más para lograr la estabilidad del catalizador. Además, el flujo de reactivos de dos fases (materia prima de hidrocarburo líquida e hidrógeno gaseoso) sobre un lecho fijo de catalizador a menudo crea una distribución desigual dentro de la zona de reacción, dando lugar a una utilización ineficiente del catalizador y a una conversión incompleta de los reactivos. Además, un funcionamiento incorrecto o un fallo de la alimentación eléctrica momentáneos puede causar una coquización de catalizador severa, que puede requerir que el proceso se detenga para la regeneración o sustitución del catalizador desconectado. El documento US 7001502 B1 divulga un proceso de hidrocrqueo para el tratamiento de aceite crudo para reducir la viscosidad y/o mejorar dicho aceite usando gas hidrógeno; este proceso incluye las etapas de introducción de hidrógeno en una corriente calentada de aceite crudo o aceite crudo parcialmente mejorado, y de mezcla de dicho hidrógeno introducido con el aceite para lograr una dispersión íntima de hidrógeno.

El segundo modo, comúnmente denominado craqueo catalítico fluidizado (FCC), está bien establecido para la conversión de fracciones de hidrocarburo de peso molecular relativamente alto tales como gasóleo de vacío y residuos en gasolina y otros productos. Se considera el FCC como uno de los procesos de conversión más importantes usados en refinerías de petróleo y tiene determinadas ventajas, incluyendo la capacidad para funcionar en ausencia de una corriente de hidrógeno influyente y a una presión relativamente baja, es decir, de aproximadamente 3 kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 4 kg/cm<sup>2</sup> o menos. Sin embargo, este modo es incapaz de mejorar el producto de hidrocarburo mediante hidrogenación y requiere temperaturas de reacción relativamente altas que aceleran la conversión de hidrocarburos en coque, disminuyendo así el rendimiento volumétrico potencialmente mayor del producto de hidrocarburo normalmente líquido. Este coque se forma sobre el catalizador y los procesos de FCC requieren, por lo tanto, la regeneración del catalizador para quemar el coque y después de esto el catalizador se recicla.

En procesos de FCC típicos, la materia prima de hidrocarburo se precalienta a 250-420 °C y se pone en contacto con el catalizador caliente a aproximadamente 650-700 °C tanto en el reactor como en una columna ascendente del catalizador asociada con el reactor. Los catalizadores incluyen, por ejemplo, alúminas de sílice sintéticas cristalinas, conocidas como zeolitas, y alúminas de sílice sintéticas amorfas. El catalizador y los productos de reacción se separan mecánicamente en una sección del reactor. Los vapores de aceite craqueados se transporta a una torre de fraccionamiento para la separación en diversos productos. El catalizador se envía para la retirada de cualquier aceite que quede en el catalizador mediante extracción por vapor y regeneración quemando los depósitos de coque con aire en el recipiente de regeneración.

65

5 En el funcionamiento de una refinería de aceite convencional, se producen diversos procesos en unidades y/o etapas discretas. Esto se debe generalmente a la complejidad de las mezclas de aceite crudo que se producen naturalmente y al hecho de que las materias primas de aceite crudo procesadas en refinerías a menudo difieren en calidad basándose en la ubicación y la edad del pozo de producción, las actividades previas al procesamiento en el pozo de producción, y los medios usados para transportar el aceite crudo desde el pozo hasta la planta de refinería.

10 Los compuestos de hidrocarburo que contienen azufre que están presentes normalmente en combustibles de hidrocarburo incluyen moléculas alifáticas tales como sulfuros, disulfuros y mercaptanos, así como moléculas aromáticas tales como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y derivados de alquilo tales como 4, 6-dimetil-dibenzotiofeno, y derivados aromáticos tales como naftenodibenzotiofenos. Las últimas moléculas tienen un punto de ebullición más alto que las alifáticas y consecuentemente son más abundantes en fracciones de punto de ebullición más alto.

15 El proceso de estos compuestos orgánicos que contienen azufre en combustibles constituye una principal fuente de contaminación medioambiental. Los compuestos de azufre se convierten en óxidos de azufre durante el proceso de combustión y producen oxiácidos de azufre y contribuyen a las emisiones de partículas. Se sabe que los compuestos de mezcla de combustible oxigenado y los compuestos que contienen pocos o ningún enlace químico carbono-carbono, tales como metanol y dimetil éter, reducen el humo y las emisiones de escape del motor. Sin embargo, la mayoría de dichos compuestos tienen presiones de vapor altas y/o son casi insolubles en combustible diésel, y también tienen una mala calidad de ignición. Los combustibles diésel purificados producidos mediante hidrot ratamiento químico e hidrogenación para reducir su contenido de azufre y aromáticos también sufren una reducción en la lubricidad del combustible. Los combustibles diésel de baja lubricidad pueden causar un desgaste excesivo de las bombas de combustible, inyectores y otras partes móviles que entran en contacto con el combustible en alta presión.

25 Frente a las cada vez más bajas especificaciones de azufre del gobierno para los combustibles de transporte, la retirada de azufre de las materias primas y productos derivados del petróleo es cada vez más importante y lo será aún más en los próximos años. A fin de cumplir con la normativa medioambiental y de rendimiento para combustibles de contenido de azufre ultrabajo, los refinadores tendrán que elaborar combustibles que tengan niveles de azufre incluso más bajos en la refinería.

30 Los compuestos de azufre alifáticos se desulfuran fácilmente usando los métodos de HDS convencionales, pero algunas de las moléculas alifáticas altamente ramificadas pueden impedir la retirada del átomo de azufre y son moderadamente más difíciles de desulfurar. Del mismo modo, también es difícil retirar los derivados aromáticos.

35 Por ejemplo, entre los compuestos aromáticos que contienen azufre, los tiofenos y benzotiofenos son relativamente fáciles de hidrodesulfurar, mientras que la adición de los grupos alquilo a los compuestos de anillo aumenta ligeramente la dificultad de hidrodesulfuración. Los dibenzotiofenos resultantes de la adición de otro anillo a la familia de los benzotiofenos son significativamente más difíciles de desulfurar y la dificultad varía en gran medida según su sustitución de alquilo con sustitución de di-beta siendo la más difícil de desulfurar, lo que justifica su denominación "refractaria". Estos denominados sustituyentes de beta impiden que el heteroátomo de azufre detecte el sitio activo sobre el catalizador. Las unidades de HDS no son eficientes para retirar el azufre de compuestos en los que el átomo de azufre está impedido estéricamente como en los compuestos de azufre aromático de múltiples anillos. Esto es especialmente cierto en el caso en que el heteroátomo de azufre está impedido por dos grupos alquilo, por ejemplo, 4, 6-dimetildibenzotiofeno. Sin embargo, estos dibenzotiofenos impedidos predominan a niveles de azufre bajos tales como de 50 a 100 ppm.

40 A fin de cumplir con las especificaciones de azufre más estrictas en el futuro, dichos compuestos de azufre impedidos tendrán también que retirarse de las materias primas y de los productos de destilado. El hidroprocesamiento, que incluye las tecnologías convencionales de hidrodesulfuración e hidrocraqueo, es actualmente la vía más aceptada para desulfurar las fracciones de hidrocarburos que contienen azufre para producir combustibles limpios.

45 Sin embargo, se deben aplicar condiciones de funcionamiento severas (es decir, presión parcial de hidrógeno incrementada, temperatura más alta y volumen de catalizador) para retirar el azufre de estos compuestos de azufre refractarios. El aumento de presión parcial de hidrógeno solo puede hacerse aumentando la pureza del gas de reciclaje en unidades existentes. Como alternativa, habrá que diseñar nuevas unidades de base, lo que es una opción costosa. El uso de condiciones de funcionamiento severas da como resultado una pérdida de rendimiento, un ciclo de catalizador menor y un deterioro de la calidad del producto (por ejemplo, el color).

50 La retirada económica del denominado azufre refractario es entonces extremadamente difícil de lograr y, por lo tanto, la retirada de compuestos de azufre en combustibles de hidrocarburo que hierven en un intervalo de gasóleo hasta un nivel de azufre por debajo de aproximadamente 10 ppm es muy costosa mediante las técnicas de hidrot ratamiento de corriente conocidas. A fin de cumplir con las especificaciones de azufre más rigurosas, estos compuestos de azufre refractarios tienen que retirarse del combustible de hidrocarburo.

Sería deseable proporcionar procesos y sistemas que, de manera eficiente y económica, den como resultado una calidad y un rendimiento mejorados del producto de hidrocarburo sin la adición sustancial de equipos costosos, hardware y sistemas de control a las instalaciones existentes.

## 5 Sumario de la invención

La presente invención comprende ampliamente un proceso para la conversión de una materia prima de hidrocarburo líquida en compuestos de hidrocarburo de menor peso molecular en una zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación de una unidad de FCC, caracterizado por que el exceso de gas hidrógeno se añade a dicha materia prima de hidrocarburo antes de introducirla en el reactor de FCC, incluyendo dicho proceso las etapas de:

- a. mezclar la materia prima de hidrocarburo líquida y un exceso de gas hidrógeno en una zona de mezclado para disolver una porción del gas hidrógeno en la materia prima de hidrocarburo líquida para producir una materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno;
- b. introducir la materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno y el hidrógeno restante en una zona de vaporización instantánea en la que al menos una porción de gas hidrógeno no disuelto se vaporiza instantáneamente;
- c. hacer pasar la materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno de la zona de vaporización instantánea a la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación que contiene partículas de catalizador de craqueo catalítico fluidizado recientes calentadas o sólidas regeneradas a partir del recipiente de regeneración de la unidad de FCC para la reacción que incluye conversión de la materia prima de hidrocarburo líquida en hidrocarburos de punto de ebullición más bajo, en la que el tiempo de residencia de la materia prima en la zona de reacción de craqueo catalítica y de separación está en el intervalo de 0,1 a 30 segundos; y
- d. recuperar los productos de hidrocarburo convertidos de la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación.

El proceso también contempla la mejora de una materia prima de hidrocarburo líquida que incluye compuestos de hidrocarburo que contienen azufre haciéndolos reaccionar con hidrógeno para producir compuestos de hidrocarburo desulfurados y sulfuro de hidrógeno, y recuperando el sulfuro de hidrógeno junto con los productos de hidrocarburo convertidos a partir de la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación.

Como además se explicará de acuerdo con otras realizaciones descritas más adelante, la invención se refiere a un método de conversión de materias primas de hidrocarburo en hidrocarburos de punto de ebullición más bajo, mientras que también promueve las reacciones de desulfuración y/o desnitrificación.

El proceso también puede reducir la cantidad de cualquier compuesto de hidrocarburo que contiene nitrógeno presente en la materia prima haciéndolo reaccionar con hidrógeno para producir compuestos de hidrocarburo desnitrificados y amoníaco, y recuperando el amoníaco con los productos de hidrocarburo convertidos de la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación.

Este proceso aumenta deseablemente la eficacia del proceso de FCC convencional mediante la utilización de una unidad de FCC existente de una refinería con modificaciones del aparato relativamente menores o mejoras tanto para el craqueo de una materia prima de hidrocarburo de alto punto de ebullición como para llevar a cabo reacciones de desulfuración y/o desnitrificación.

## Breve descripción de los dibujos

El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lea junto con los dibujos adjuntos. Con el fin de ilustrar la invención, en los dibujos se muestran las realizaciones que se prefieren actualmente. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a las disposiciones y al aparato precisos mostrados. En los dibujos se usa el mismo número para hacer referencia a elementos iguales o similares, en los que:

- La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de un proceso de craqueo catalítico fluidizado enriquecido en hidrógeno de acuerdo con la presente invención;
- la Figura 2A es un diagrama de flujo del proceso de una zona de mezclado y una zona de vaporización instantánea adecuadas para su uso en el proceso de la Figura 1; la Figura 2B ilustra diversos tipos de gases del aparato de distribución adecuado para su uso en la zona de mezclado de la Figura 2A;
- la Figura 3A es un diagrama esquemático de una unidad de FCC que incluye un reactor de columna ascendente adecuado para su uso en el proceso de la Figura 1; la Figura 3B es un diagrama esquemático de una unidad de FCC que incluye un reactor de flujo descendente adecuado para su uso en el proceso de la Figura 1; y
- la Figura 4 es una representación gráfica de la solubilidad de hidrógeno en hidrocarburos frente al punto de ebullición de fracciones del aceite crudo.

## Descripción detallada de la invención

Se describe un proceso de FCC mejorado que incluye mezclar un exceso de hidrógeno gaseoso con la materia prima antes de introducirla en el reactor de FCC. En particular, se integra una zona de mezclado de manera que el hidrógeno se disuelva en la materia prima, y el líquido y la mezcla de gas hidrógeno restante se hacen pasar a una zona de vaporización instantánea para separar los gases de la materia prima que contiene el hidrógeno disuelto. El hidrógeno recuperado se recicla a la zona de mezclado. El hidrógeno disuelto que contiene líquido se mezcla con el catalizador de craqueo y se introduce en el reactor de FCC. Así pues, se produce una reacción sustancialmente monofásica (es decir, líquida), en contraste con las estrategias de enriquecimiento de hidrógeno convencionales que incluyen una fase de hidrógeno gaseoso significativa y da como resultado la extracción de productos de reacción ligeros.

Para el fin de estas ilustraciones esquemáticas simplificadas y descripción, no se muestran las numerosas válvulas, bombas, sensores de temperatura, controladores electrónicos y similares que habitualmente se emplean en operaciones de refinería y que son bien conocidos por los expertos en la materia. Además, no se muestran los componentes de acompañamiento de procedimientos de FCC convencionales tales como, por ejemplo, suministros de aire, tolvas de catalizador, manipulación de gas combustible y aparatos de destilación de FCC.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso de un proceso de craqueo catalítico fluidizado de la invención que incluye una materia prima enriquecida en hidrógeno. En general, el sistema 100 incluye:

una zona de mezclado 114 que tiene al menos una entrada para recibir una corriente de materia prima de hidrocarburo líquida 110 y al menos una entrada para recibir una corriente de gas hidrógeno 112 y una salida para descargar una corriente combinada 120; una zona de vaporización instantánea 122 que tiene una entrada en comunicación fluida con la salida que descarga la corriente combinada 120, una salida de gas en comunicación fluida con una o más entradas de gas hidrógeno de la zona de mezclado 114, y una salida para descargar la materia prima enriquecida en hidrógeno 130; y una unidad de FCC 150 que tiene una entrada en comunicación fluida con la salida de la materia prima enriquecida en hidrógeno de la zona de vaporización instantánea 122 y las salidas de producto.

Durante el funcionamiento del sistema 100, la corriente de materia prima de hidrocarburo líquida 110 se mezcla con la corriente de gas hidrógeno 112 en la zona de mezclado 114 para disolver una cantidad predeterminada de gas hidrógeno en la mezcla líquida y producir una materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno. La corriente de gas hidrógeno 112 incluye hidrógeno nuevo introducido a través de la corriente 116 e hidrógeno reciclado introducido a través de la corriente 118 desde la zona de vaporización instantánea 122. La corriente combinada 120, que incluye la materia prima enriquecida en hidrógeno y el exceso de gas hidrógeno restante, se transporta a la zona de vaporización instantánea 122 en la que el hidrógeno y otros gases (por ejemplo, las fracciones ligeras de la materia prima) se retiran por vaporización instantánea como una corriente 124. Una porción 118 de la corriente 124 se recicla y se mezcla con la alimentación de hidrógeno nueva 116. El porcentaje de hidrógeno reciclado en la corriente de gas hidrógeno 112 dependerá de una variedad de factores relacionados con el exceso de hidrógeno no disuelto recuperado de la zona de vaporización instantánea 122. La porción restante de los gases vaporizados instantáneamente se descargan del sistema como una corriente de purga 126, que puede distribuirse y acumularse para otras aplicaciones de refinería y/o petroquímicas (no mostradas).

La materia prima de hidrocarburo enriquecida en hidrógeno, la corriente 130 que contiene una cantidad predeterminada de hidrógeno disuelto, se alimenta a la unidad de FCC 150 para someterse a reacciones de craqueo. Además, en realizaciones en las que la materia prima incluye hidrocarburos que contienen heteroátomos, también se producen reacciones de retirada de heteroátomos, por ejemplo, la desulfuración y la desnitrificación. La corriente efluente de vapor de aceite craqueado 170 se descarga de la porción de reactor de la zona de separación y de reacción de FCC 150 y se transporta en uno o más recipientes de separación, tal como las torres de fraccionamiento (no mostradas), para la recuperación del producto y el fraccionamiento en diversos productos.

La materia prima inicial para su uso en el aparato y el proceso descritos anteriormente puede ser un producto crudo o un producto de petróleo parcialmente refinado obtenido a partir de diversas fuentes. La fuente de la materia prima puede ser aceite crudo, aceite crudo sintético, betún craqueado, arena petrolífera, esquisto bituminoso craqueado, líquidos de carbón, o una combinación que incluye una de las fuentes anteriores. La materia prima puede ser una corriente intermedia de refinería tal como gasóleo de vacío; aceite desasfaltado y/o aceite desmetalizado obtenidos a partir del proceso de desasfaltado de un disolvente; fracciones pesadas del hidrocraqueador no convertidas y/o corrientes de reciclaje del hidrocraqueador, gasóleo de vacío hidrotratado, gasóleo de coque ligero o de coque pesado obtenido a partir de un proceso de coquización; productos pesados de FCC tales como aceite de ciclo ligero, aceite de suspensión aclarado obtenido a partir de un proceso de FCC separado, o corriente/s de reciclaje del proceso de FCC de la materia prima enriquecida en hidrógeno descrito en la presente memoria; gasóleo obtenido a partir de un proceso de reducción de viscosidad; u otros residuos de las unidades de hidroprocesamiento; o cualquier combinación de las materias primas anteriores. En determinadas realizaciones, el gasóleo de vacío es una materia prima adecuada para el proceso integrado.

El gas hidrógeno introducido en la zona de mezclado 114 no necesita ser de alta pureza. Puede contener otros hidrocarburos que tienen bajos puntos de ebullición que pueden vaporizarse instantáneamente o añadirse a la alimentación.

5 La zona de mezclado 114 descrita en la Figura 1 puede ser cualquier aparato que logre la mezcla íntima necesaria del líquido y del gas de manera que se disuelva suficiente hidrógeno en la materia prima de hidrocarburo líquida. En otras realizaciones, la zona de mezclado puede incluir una entrada combinada para el hidrógeno y la materia prima. Las operaciones de unidad efectivas incluyen uno o más recipientes distribuidor de gas-líquido, aparato que puede incluir difusores, boquillas de inyección, u otros dispositivos que confieren suficiente velocidad para inyectar el gas hidrógeno en el hidrocarburo líquido con mezcla turbulento y, por tanto, promover la saturación de hidrógeno. Los aparatos adecuados se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 3.378.349, 3.598.541, 3.880.961, 4.960.571, 5.158.714, 5.484.578, 5.837.208, y 5.942.197.

15 En determinadas realizaciones, tales como, por ejemplo, la mostrada en la Figura 2A, se usa una columna como recipiente distribuidor de hidrógeno 114, en el que se el gas hidrógeno 112 se inyecta en varias ubicaciones 112a, 112b, 112c, 112d y 112e. El gas hidrógeno se inyecta a través de distribuidores de hidrógeno en la columna para la mezcla adecuada para disolver de manera efectiva el hidrógeno en la materia prima. Por ejemplo, las boquillas de inyección adecuadas pueden proporcionarse próximas a varias placas (ubicaciones 112a-112d) y también en la parte inferior de la columna (ubicación 112e). La materia prima líquida 110 puede alimentarse desde la parte inferior o la parte superior de la columna.

20 Pueden usarse diversos tipos de aparatos distribuidores de hidrógeno. Por ejemplo, en referencia a la Figura 2B, los distribuidores de gas pueden incluir inyectores tubulares equipados con boquillas y/o surtidores que están configurados para distribuir uniformemente gas hidrógeno en la materia prima de hidrocarburo de flujo en una columna o recipiente a fin de lograr un estado de saturación en la zona de mezclado.

25 Las condiciones de funcionamiento en la zona de mezclado se seleccionan para aumentar la solubilidad del gas hidrógeno dentro de la mezcla de hidrocarburo líquida. La zona de mezclado se mantiene a niveles de presión de aproximadamente 5 bar a aproximadamente 200 bar en determinadas realizaciones, y a una relación del volumen normalizado de hidrógeno con respecto al volumen de hidrocarburo líquido de aproximadamente 300 a aproximadamente 3.000 litros normalizados de hidrógeno por litro de hidrocarburo líquido.

30 La zona de vaporización instantánea 122 puede incluir uno o más tambores de vaporización instantánea que se mantienen en condiciones de funcionamiento adecuadas para mantener una cantidad predeterminada de gas hidrógeno en solución en el hidrocarburo líquido.

35 La Figura 3A ilustra esquemáticamente una configuración ejemplar de una unidad de FCC 250 con un reactor de columna ascendente. La unidad de FCC 250 generalmente incluye un reactor/separador 252 que tiene una columna ascendente 254, una porción de extracción de catalizador 256 y una porción de separación del catalizador de gas 258. La unidad de FCC 250 también incluye un recipiente de regeneración 260 para la regeneración del catalizador gastado. Además, una columna de destilación 290 se ilustra para separar el gas del producto de reacción 270 en productos y subproductos.

40 La materia prima de hidrocarburo enriquecida en hidrógeno se transporta a través del conducto 230 para su mezcla y contacto íntimo con una cantidad efectiva de partículas de catalizador de craqueo recientes calentadas o sólidas regeneradas que son transportadas a través de un conducto 262 desde el recipiente de regeneración 260. La mezcla de alimentación y el catalizador de craqueo se ponen en contacto en condiciones para formar una suspensión que se introduce en la columna ascendente 254. Otros aspectos de funcionamiento convencionales del proceso de FCC que son conocidos por los expertos en la materia no se describirán en detalle puesto que no están relacionados directamente con la presente invención.

45 En un proceso continuo, la mezcla de catalizador de craqueo y la materia prima de hidrocarburo enriquecida en hidrógeno se desplazan hacia arriba a través de la columna ascendente 254 hasta la porción de separación 258. Las partículas de catalizador de craqueo en caliente craquean catalíticamente moléculas de hidrocarburo relativamente grandes mediante escisión del enlace carbono-carbono. Además, en el proceso descrito en la presente memoria, también se produce la conversión de hidrocarburos que contienen heteroátomos (por ejemplo, la desulfuración y la desnitrificación), y los productos de reacción a partir de estas reacciones de conversión (incluyendo el sulfuro de hidrógeno y el amoniaco) se retiran de la unidad de FCC 250 con los productos craqueados.

50 Durante la reacción, como es convencional en las operaciones de FCC aunque en menor medida debido al hidrógeno disponible para la reacción, los catalizadores de craqueo se convierten en coque y, por lo tanto, el acceso a los sitios catalíticos activos es limitado o inexistente. Los productos de reacción se separan del catalizador de coque usando cualquier configuración adecuada conocida para las unidades de FCC, generalmente denominada como la porción de separación 258 en la unidad de FCC 250, por ejemplo, ubicada por encima de la porción de extracción del catalizador 256. La porción de separación puede incluir cualquier aparato adecuado conocido por los expertos en la materia tal como, por ejemplo, los ciclones. El gas del producto de reacción, incluyendo los productos

desulfurados y/o desnitrificados, el sulfuro de hidrógeno y/o amoníaco, se retiran a través del conducto 270. El catalizador separado cae a la porción de extracción del catalizador 256 para la extracción de la corriente que retira el exceso de aceite antes de que los depósitos de coque se combusitionen en el recipiente de regeneración 260.

5 El gas del producto de reacción se fracciona en la columna 290 de una sección de recuperación de producto convencional conocida por los expertos en la materia. Por ejemplo, las corrientes de producto recuperadas del producto de reacción 270 normalmente incluyen una corriente de nafta 274, una corriente de aceite de ciclo ligero 276, una corriente de aceite de ciclo pesado 278 y una corriente de aceite de suspensión 280. Opcionalmente, una porción del aceite ligero puede reciclarse de vuelta al recipiente de mezcla 114 (en la Figura 1) para proporcionar suficiente hidrógeno al sistema. Además, se produce una corriente de expulsión de gases 272 que incluye hidrocarburos ligeros y, en determinadas realizaciones del proceso enriquecido en hidrógeno descrito en la presente memoria, gases de heteroátomos tales como sulfuro de hidrógeno y amoníaco.

15 Las partículas de catalizador que contienen depósitos de coque de craqueo de fluido de la materia prima de hidrocarburo se hacen pasar desde la porción de extracción del catalizador 256 a través de un conducto 264 hasta el recipiente de regeneración 260. En el recipiente de regeneración 260, el catalizador de coque entra en contacto con una corriente de gas que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno o aire puro, que entra en el recipiente de regeneración 260 a través de un conducto 266. El recipiente de regeneración 260 se hace funcionar en una configuración y en condiciones que son bien conocidas en operaciones de FCC típicas. Por ejemplo, la zona de regeneración 260 puede funcionar como un lecho fluidizado para producir expulsión de gas de regeneración que comprende productos de combustión que se descargan a través de un conducto 268. El catalizador regenerado en caliente se transfiere desde el recipiente de regeneración 260 a través del conducto 262 hasta la porción inferior de la columna ascendente 254 para mezclarse con la materia prima de hidrocarburo enriquecida en hidrógeno como se ha indicado anteriormente. En determinadas realizaciones, el recipiente de regeneración es un lecho fluidizado, y se usa un gas que contiene oxígeno libre de agua para la combustión de los depósitos de coque de las partículas de catalizador, y los productos gaseosos, incluyendo el monóxido de carbono y el dióxido de carbono, se descargan a través del conducto 268.

30 Una corriente retrógrada de catalizador no regenerado (catalizador que contiene depósitos de coque) puede hacerse pasar a través del conducto 257 a la columna ascendente 254. El catalizador no regenerado puede reciclarse al reactor de columna ascendente para suministrar calor a los reactivos de la unidad de FCC. Además, según el proceso de materia prima enriquecida en hidrógeno de la invención, determinadas operaciones dan como resultado una acumulación relativamente baja de coque por paso de catalizador, de este modo el catalizador no regenerado también sirve como fuente satisfactoria de catalizador activo. Cabe destacar que cualquier cantidad de catalizador contenida en una corriente retrógrada como la descrita anteriormente debe incluirse en cualquier consideración o cálculo de la relación en peso de catalizador a aceite del proceso descrito en la presente memoria.

40 En general, la condiciones de funcionamiento para el reactor de una unidad de FCC de la columna ascendente adecuada incluye una temperatura de materia prima de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 420 °C; una temperatura de catalizador de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 700 °C; una temperatura de columna ascendente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 565 °C; una temperatura de reactor de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 850 °C; una presión de reacción de aproximadamente 5 bar a aproximadamente 200 bar; un tiempo de contacto (en el reactor) de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 600 segundos; y una relación de catalizador con respecto a aceite de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1, y en determinadas realizaciones de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

50 En referencia a la Figura 3B, se ilustra esquemáticamente un diagrama de flujo del proceso generalizado de una unidad de FCC 350 que incluye un reactor de flujo descendente y puede usarse ventajosamente en el proceso de FCC de la materia prima enriquecida en hidrógeno de la presente invención. La unidad de FCC 350 incluye un reactor/separador 352 que tiene una zona de reacción 353 y una zona de separación 355. La unidad de FCC 350 también incluye un recipiente de regeneración 360 para la regeneración del catalizador gastado. Además, una columna de destilación 390 se proporciona para la separación del producto de reacción 370 en productos y subproductos.

55 La materia prima de hidrocarburo enriquecida en hidrógeno se transporta a través del conducto 330 a la zona de reacción 353, en determinadas realizaciones acompañada también por vapor u otro gas adecuado para la atomización del alimento. Una cantidad efectiva de partículas de catalizador de craqueo sólidas regeneradas calientes o recientes calentadas de la zona de regeneración 360 también se transfiere, por ejemplo, a través de un conducto o tubo 362 dirigido hacia abajo, comúnmente denominado como línea de transferencia o tubo vertical, a un pozo de retirada o tolva (no mostrados) en la parte superior de la zona de reacción 353. Normalmente se deja que el flujo de catalizador caliente se establezca a fin de dirigirse uniformemente a la zona de reacción 353.

65 La materia prima enriquecida en hidrógeno se inyecta en la zona de reacción 353 usando, por ejemplo, boquillas de inyección múltiple que dan como resultado que el catalizador y el aceite se mezclen exhaustiva y uniformemente. Una vez que la carga está en contacto con el catalizador caliente, se producen las reacciones de craqueo. El vapor de reacción de los productos de hidrocarburo craqueados, cualquier alimentación no reaccionada y la mezcla de

5 catalizador fluyen rápidamente a través del resto de la zona de reacción 353 y hacia una zona de separación rápida 355 en la parte inferior del reactor/separador 352. Los hidrocarburos craqueados y no craqueados se dirigen a través de un conducto o tubo 370 a una sección de recuperación de producto convencional que incluye una columna de destilación 390 conocida por los expertos en la materia y descrita con respecto a la Figura 3A.

10 Si es necesario para el control de la temperatura, se puede proporcionar una inyección inactivadora cerca de la parte inferior de la zona de reacción 353 inmediatamente antes de la zona de separación 355. Esta inyección inactivadora reduce o detiene rápidamente las reacciones de craqueo y puede utilizarse para controlar la severidad de craqueo y posibilita una flexibilidad adicional del proceso.

15 La temperatura de reacción, es decir, la temperatura de salida del reactor de flujo descendente, puede controlarse mediante apertura y cierre de una válvula de corredera de catalizador (no mostrada) que controla el flujo de catalizador regenerado de la zona de regeneración 360 en la zona de reacción 353. El calor requerido para la reacción de craqueo endotérmica se suministra mediante el catalizador regenerado. Mediante el cambio del intervalo de flujo del catalizador regenerado caliente, las condiciones de severidad de funcionamiento o de craqueo pueden controlarse para producir los rendimientos deseados de hidrocarburos olefínicos ligeros y gasolina.

20 También se proporciona un extractor 371 para separar aceite del catalizador, que se transfiere a la zona de regeneración 360. El catalizador de la zona de separación 355 fluye a la sección inferior del extractor 371 que incluye una sección de extracción de catalizador en la que un gas de extracción adecuado, tal como vapor, se introduce a través de la corriente 373. La sección de extracción normalmente está provista de varios deflectores o de un empaquetamiento estructurado (no mostrado) sobre el que el catalizador que fluye hacia abajo pasa de forma contraria al flujo de gas de extracción. El gas de extracción de flujo ascendente, que es normalmente vapor, se usa para «extraer» o retirar cualquier hidrocarburo adicional que permanezca en los poros de catalizador o entre las partículas de catalizador.

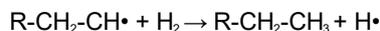
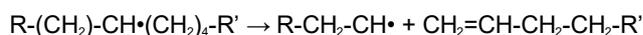
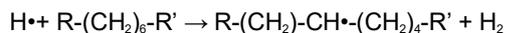
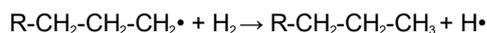
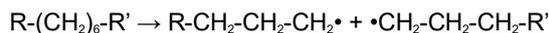
25 El catalizador extraído o agotado se transporta mediante fuerzas de elevación desde la corriente de aire de combustión 366 a través de una columna ascendente de elevación de la zona de regeneración 360. Este catalizador agotado, que también puede estar en contacto con el aire de combustión adicional, se somete a combustión controlada de cualquier coque acumulado. Los gases combustibles se retiran del regenerador a través del conducto 368. En el regenerador, el calor producido de la combustión del coque de subproducto se transfiere al catalizador elevando la temperatura requerida para proporcionar calor para la reacción de craqueo endotérmica en la zona de reacción 353.

30 Los catalizadores que son adecuados para la carga particular y el producto o intervalo de producto se transporta al reactor de craqueo catalítico fluidizado dentro de la zona de reacción de FCC y de separación. El metal de catalizador activo puede seleccionarse entre el uno o más de cobalto, tungsteno, níquel, vanadio, molibdeno, platino, paladio, cobre, hierro, o una mezcla de los mismos, en forma de elemento o compuesto. El metal activo se soporta normalmente sobre una matriz zeolítica de base, aunque pueden usarse otras estructuras de base adecuadas, tales como una o más arcillas tales como caolín, montmorillonita, halloysita y bentonita, y/o uno o más óxidos porosos inorgánicos tales como alúmina, sílice, óxido de boro, óxido de cromo, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de titanio y sílice-alúmina.

35 Además, particularmente en realizaciones en las que se requiere conversión de determinados hidrocarburos que contienen heteroátomos en hidrocarburos libres de heteroátomos, puede incorporarse una cantidad predeterminada de un catalizador de hidrotratamiento adecuado. Por ejemplo, un catalizador de hidrocrqueo puede incluir uno cualquiera de, o una combinación que incluye catalizadores de alúmina amorfa, catalizadores de alúmina de sílice amorfa y catalizadores basados en zeolitas. El catalizador de hidrocrqueo puede poseer un material de fase activo que incluye, en determinadas realizaciones, uno cualquiera de, o una combinación que incluye Ni, W, Co y Mo. El catalizador de hidrotratamiento se puede proporcionar en matrices de soporte separadas y se mezcla con el/los catalizador/es de FCC. En realizaciones adicionales, los metales de catalizador de hidrocrqueo activos pueden incorporarse en las matrices de soporte con el catalizador de FCC usando, por tanto, partículas de catalizador de función doble.

40 En procesos de FCC típicos, se usa una gran cantidad de catalizador nuevo o regenerado con un tiempo de residencia de reactivo muy corto (por ejemplo, de 0,1 a 30 segundos) para el craqueo de hidrocarburos pesados a temperaturas de reacción relativamente altas y presiones bajas. Los compuestos de hidrocarburo craqueados de hidrocarburo se descargan del reactor en este tiempo de residencia corto. Durante los procesos de FCC, se producen dos tipos de reacciones de craqueo, el craqueo térmico y el craqueo catalítico. El craqueo térmico se refiere a la conversión de compuestos de alto peso molecular a temperaturas altas en los de bajo peso molecular. Estas reacciones siguen los mecanismos de radical libre, con fisión homolítica del enlace C-C como etapa de iniciación seguida por extracción de hidrógeno de un radical metilo de un átomo de carbono secundario para formar un radical más estable. En el craqueo catalítico, los compuestos de alto peso molecular se convierten en iones carbenio mediante protonación. Los iones carbenio se craquean en parafinas y olefinas de menor peso molecular a través de reacciones de escisión  $\beta$  seguidas de reordenamientos intramoleculares y desprotonación. Las parafinas pueden someterse a reordenamiento molecular para la conversión en olefinas. Aunque no se desea estar ligado por

ninguna teoría en particular, se cree que en el proceso descrito en la presente memoria, el hidrógeno disuelto atomiza con la materia prima y está fácilmente disponible para reacciones de escisión y de recombinación, modificando de este modo los mecanismos de reacción convencionales en los procesos de FCC. En presencia de hidrógeno, la escisión del enlace C-C en una molécula de n-parafina produce dos radicales primarios. Estos radicales primarios reaccionan selectivamente con hidrógeno para producir hidrocarburos de menor peso molecular y radicales de hidrógeno en un tiempo de residencia corto. Los radicales de hidrógeno propagan la cadena extrayendo el hidrógeno de otras moléculas de hidrocarburo y produciendo radicales secundarios. Pueden producirse reacciones adicionales, es decir, división de los radicales secundarios para producir una 1-olefina y un radical primario, que después se satura mediante hidrógeno para producir un hidrocarburo con regeneración de la cadena de reacción:



Además de las reacciones de craqueo, la conversión de determinados hidrocarburos que contienen heteroátomos en hidrocarburos libres de heteroátomos se facilita también en presencia de hidrógeno. Por ejemplo, los heteroátomos de azufre se retiran de los compuestos de hidrocarburo que contienen azufre para producir sulfuro de hidrógeno, y los heteroátomos de nitrógeno se retiran de los compuestos de hidrocarburo que contienen nitrógeno para producir amoniaco.

A fin de que se alcancen los beneficios del hidrógeno añadido, debe haber un tiempo de residencia suficiente y el hidrógeno debe estar disponible para la reacción. Puesto que el tiempo de residencia en los procesos de FCC es normalmente muy corto, este es un desafío significativo según las estrategias convencionales de los procesos de FCC que implican una fase gaseosa significativa y un exceso estequiométrico de hidrógeno. En particular, esta fase gaseosa de hidrógeno significativa da como resultado la extracción de productos de reacción ligeros. El efecto de extracción se minimiza o elimina usando la materia prima enriquecida en hidrógeno según el proceso de la presente invención.

El hidrógeno disuelto en la materia prima líquida según el proceso presente atomizará con la materia prima y estará fácilmente disponible para las reacciones de craqueo y de retirada de heteroátomos. De manera similar, el hidrógeno disponible reacciona con iones carbonio formados en presencia del catalizador de craqueo, y estabiliza los iones carbenio para formar hidrocarburos de bajo peso molecular. Además, la formación de coque se minimiza porque las moléculas pesadas se estabilizan en lugar de formar condensados.

Al usar la zona de mezclado y la zona de vaporización instantánea descritas en la presente memoria, puede disolverse una cantidad funcionalmente efectiva de hidrógeno en la materia prima de hidrocarburo líquida. La cantidad de hidrógeno disuelta en la materia prima depende de diversos factores, incluyendo las condiciones de funcionamiento de la zona de mezclado y de la zona de vaporización instantánea, y del punto de ebullición de la alimentación. Como se muestra en los datos de solubilidad en la representación gráfica de la Figura 4, el hidrógeno es más soluble en el punto de ebullición más bajo, y las fracciones de hidrocarburo más ligeras que en las fracciones más pesadas.

El método de la presente invención se ha descrito anteriormente y en los dibujos adjuntos; sin embargo, las modificaciones serán evidentes para los expertos en la materia basadas en esta descripción y el alcance de la protección para la invención se definirá por las reivindicaciones que siguen.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la conversión de una materia prima de hidrocarburo líquida en compuestos de hidrocarburo de menor peso molecular en una zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación de una unidad de FCC, caracterizado por que se añade exceso de gas hidrógeno a dicha materia prima de hidrocarburo antes de introducirla en el reactor de FCC, comprendiendo dicho proceso:
- mezclar la materia prima de hidrocarburo líquida y un exceso de gas hidrógeno en una zona de mezclado para disolver una porción del gas hidrógeno en la materia prima de hidrocarburo líquida para producir una materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno;
  - introducir la materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno y el hidrógeno restante en una zona de vaporización instantánea en la que al menos una porción de gas hidrógeno no disuelto se vaporiza instantáneamente;
  - hacer pasar la materia prima de hidrocarburo líquida enriquecida en hidrógeno de la zona de vaporización instantánea a la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación que contiene partículas de catalizador de craqueo catalítico fluidizado recientes calentadas o sólidas regeneradas a partir del recipiente de regeneración de la unidad de FCC para la reacción que incluye conversión de la materia prima de hidrocarburo líquida en hidrocarburos de punto de ebullición más bajo, en la que el tiempo de residencia de la materia prima en la zona de reacción de craqueo catalítica y de separación está en el intervalo de 0,1 a 30 segundos; y
  - recuperar los productos de hidrocarburo convertidos de la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la materia prima de hidrocarburo líquida incluye compuestos de hidrocarburo que contienen azufre y el proceso incluye hacer reaccionar los compuestos de hidrocarburo que contienen azufre y el hidrógeno para producir compuestos de hidrocarburo desulfurados y sulfuro de hidrógeno, y recuperar el sulfuro de hidrógeno junto con los productos de hidrocarburo convertidos a partir de la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la materia prima de hidrocarburo líquida incluye compuestos de hidrocarburo que contienen nitrógeno y el proceso comprende hacer reaccionar los compuestos de hidrocarburo que contienen nitrógeno y el hidrógeno para producir compuestos de hidrocarburo desnitrificados y amoníaco, y recuperar el amoníaco junto con los productos de hidrocarburo convertidos a partir de la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidrógeno se recupera de la zona de vaporización instantánea y se recicla para la mezcla con la materia prima de hidrocarburo líquida en la zona de mezclado.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la zona de mezclado comprende un recipiente distribuidor de hidrógeno en el que el gas hidrógeno se pone en contacto con la materia prima de hidrocarburo en condiciones de flujo turbulentas.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el recipiente distribuidor incluye una pluralidad de puertos de inyección.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la zona de mezclado se mantiene a una presión en el intervalo de 5 bar a 200 bar.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación volumétrica del volumen normalizado de hidrógeno con respecto al volumen de hidrocarburo líquido en la zona de mezclado se mantiene en el intervalo de 300:1 a 3000:1.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la materia prima de hidrocarburo líquida se selecciona entre el grupo que consiste en aceite crudo, aceite crudo sintético, betún craqueado, arena petrolífera, esquisto bituminoso craqueado, líquidos de carbón, gasóleo de vacío, aceite desasfaltado, aceite desmetalizado, fracciones pesadas del hidrocaqueador no convertidas, corrientes de reciclaje del hidrocaqueador, gasóleo de vacío hidrotratado, gasóleo de coque ligero, gasóleo de coque pesado, aceite de ciclo ligero, aceite de ciclo pesado, aceite de suspensión aclarado, gasóleo de reducción de viscosidad, y combinaciones de los mismos.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que los productos de hidrocarburo convertidos incluyen una corriente de nafta, una corriente de aceite de ciclo ligero, una corriente de aceite de ciclo pesado y una corriente de aceite de suspensión.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el aceite de ciclo ligero se recicla a la zona de mezclado en la etapa (a) de la reivindicación 1.
12. El proceso de la reivindicación 1 que además comprende la introducción de un catalizador de hidrocaqueo en la zona de reacción de craqueo catalítica fluidizada y de separación para promover la conversión de hidrocarburos que

contienen heteroátomos en hidrocarburos libres de heteroátomos.

- 5 13. El proceso de la reivindicación 1, en el que la presión y la temperatura del efluente de materia prima de la zona de vaporización instantánea se mantienen para maximizar la concentración de hidrógeno disuelto que entra en la zona de craqueo catalítica fluidizada y de reacción.

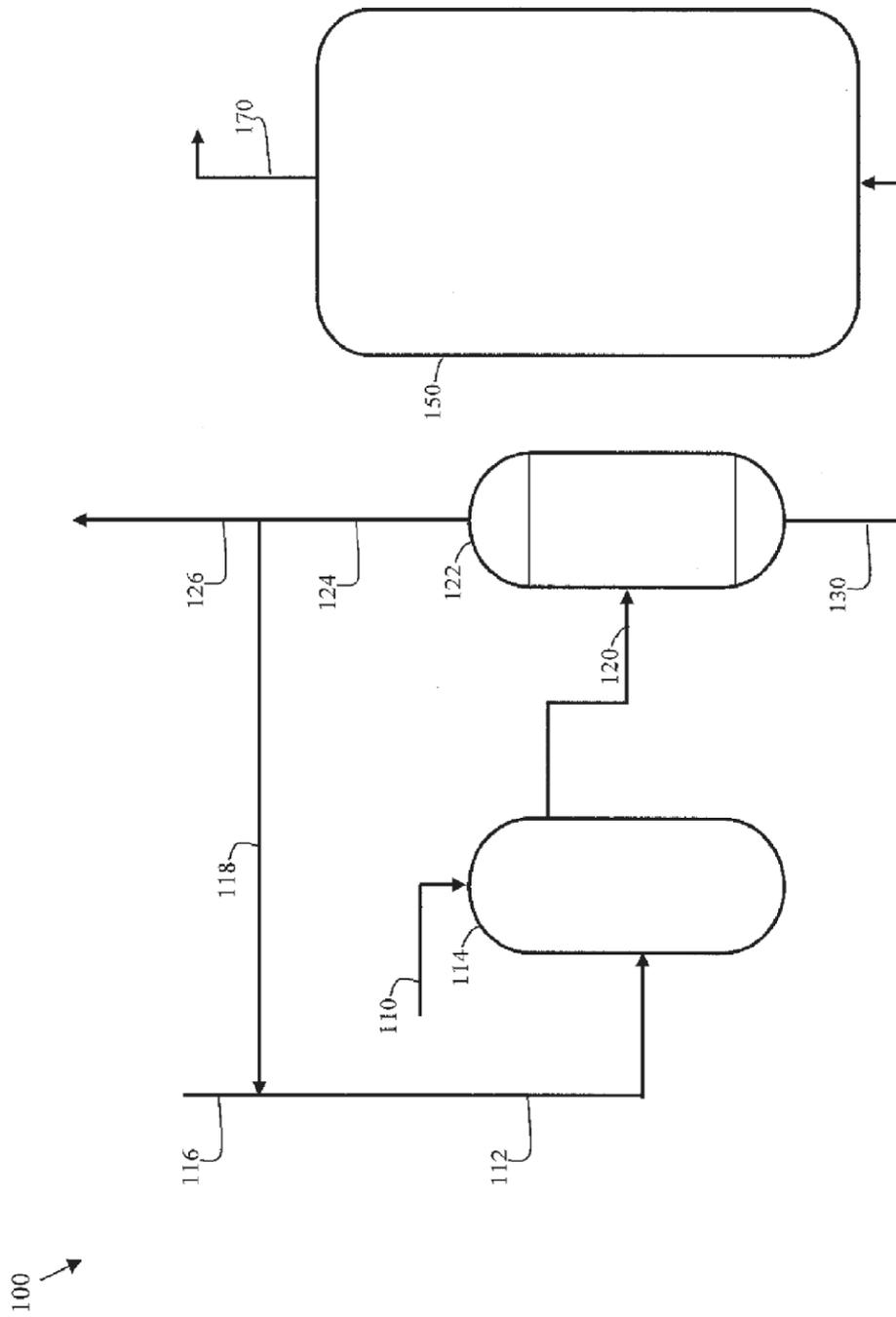


FIG. 1

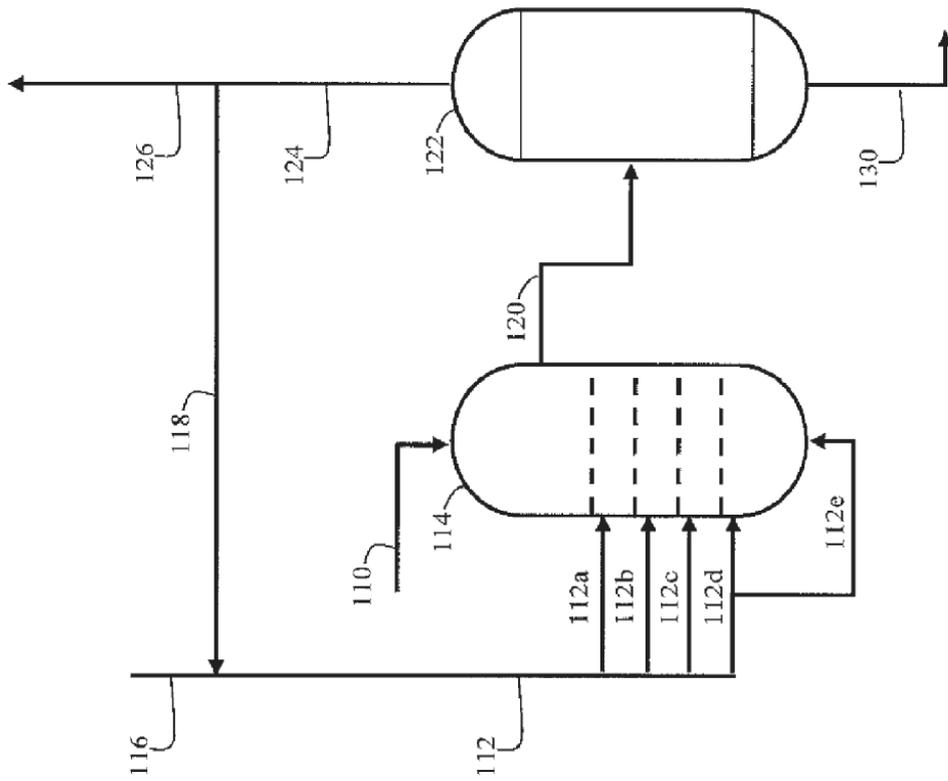


FIG. 2A

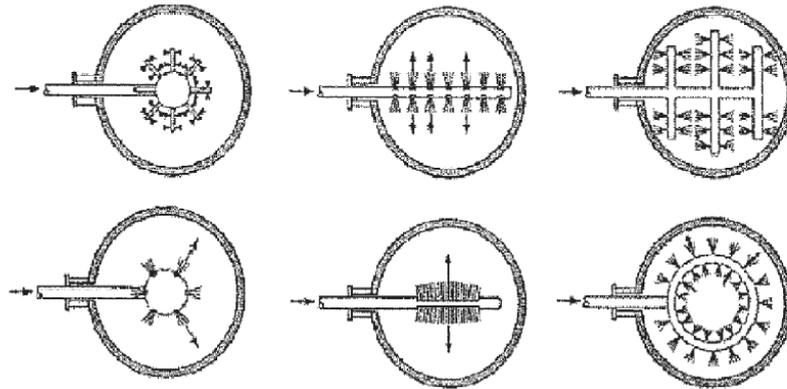


FIG. 2B

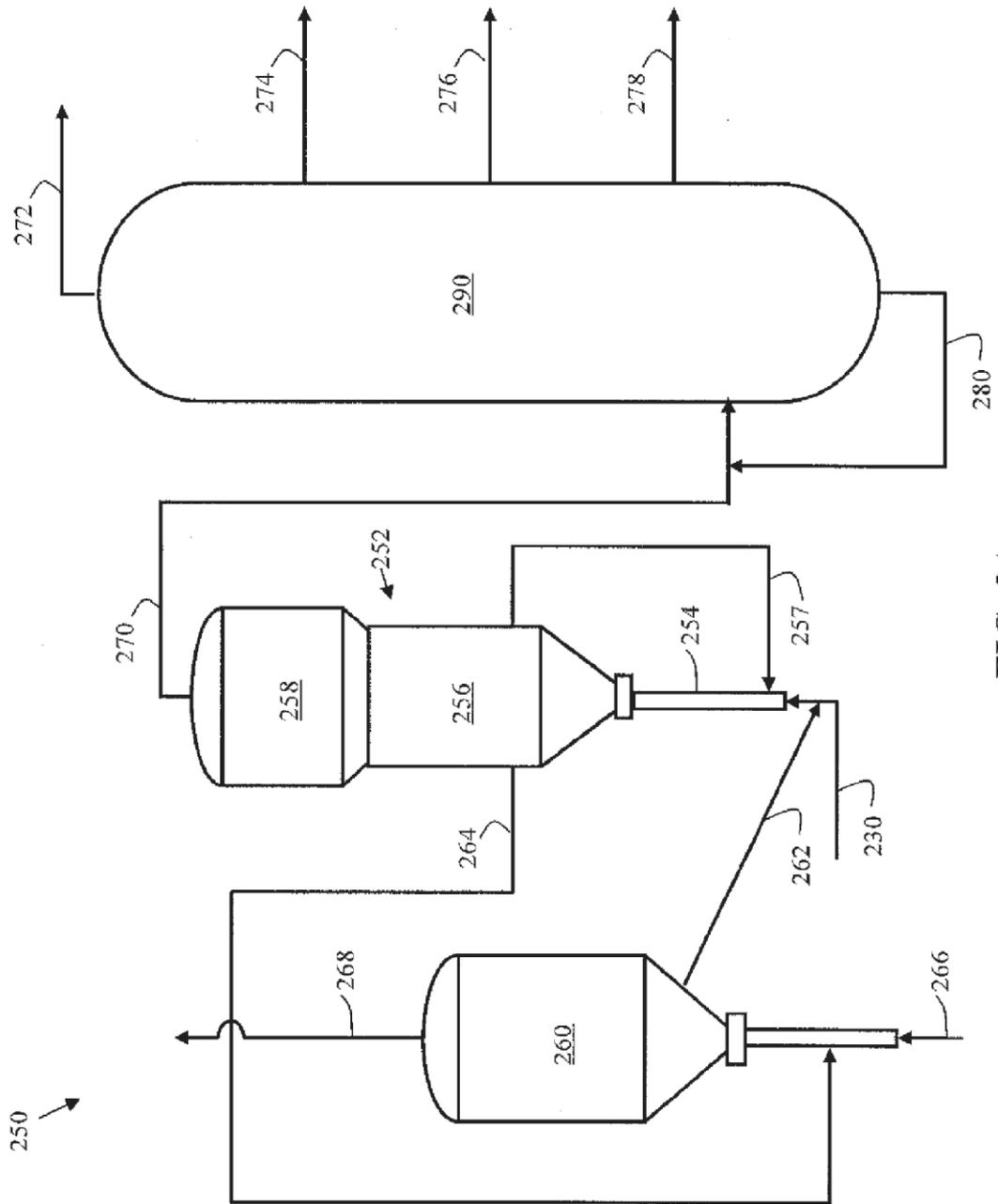


FIG. 3A

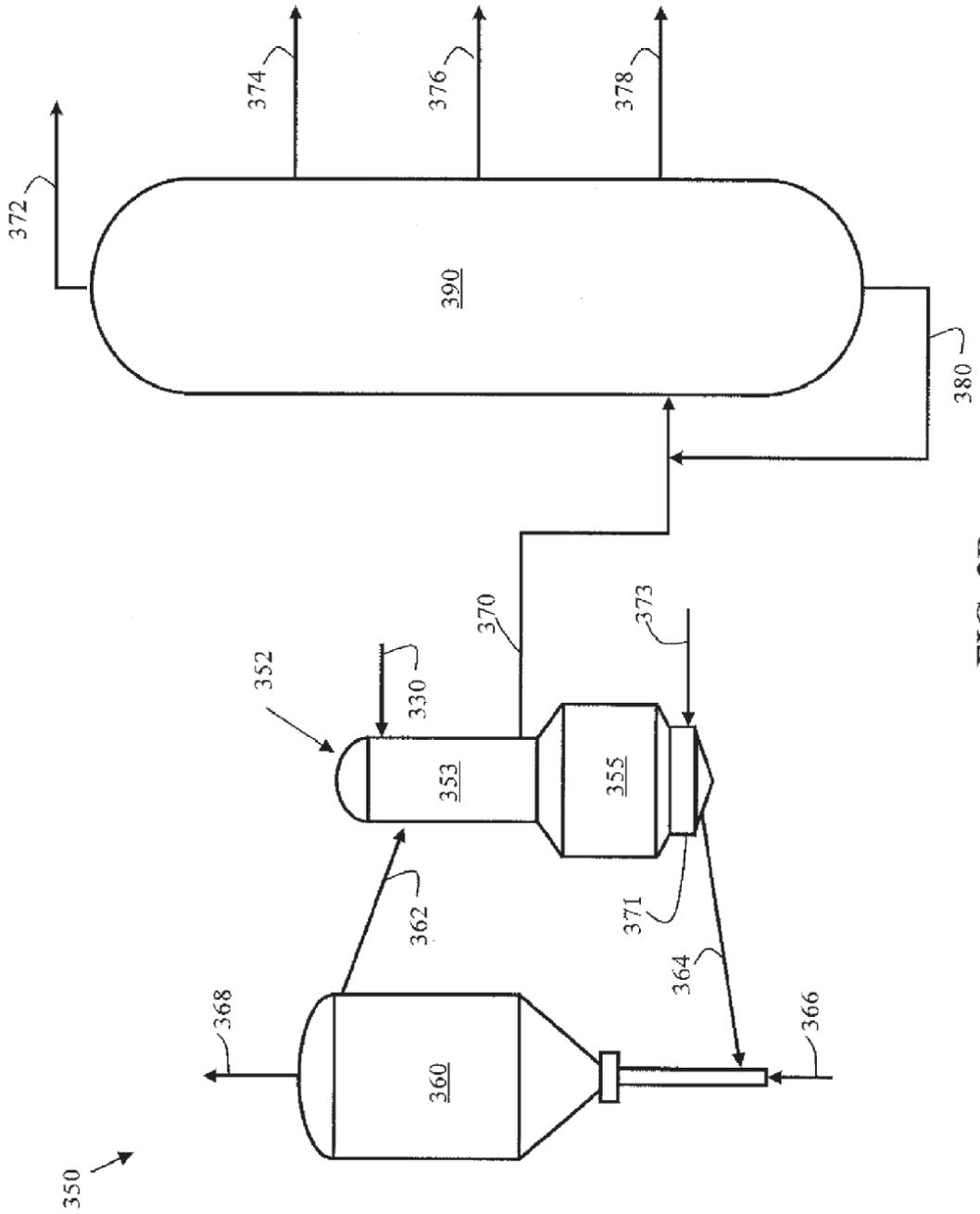


FIG. 3B

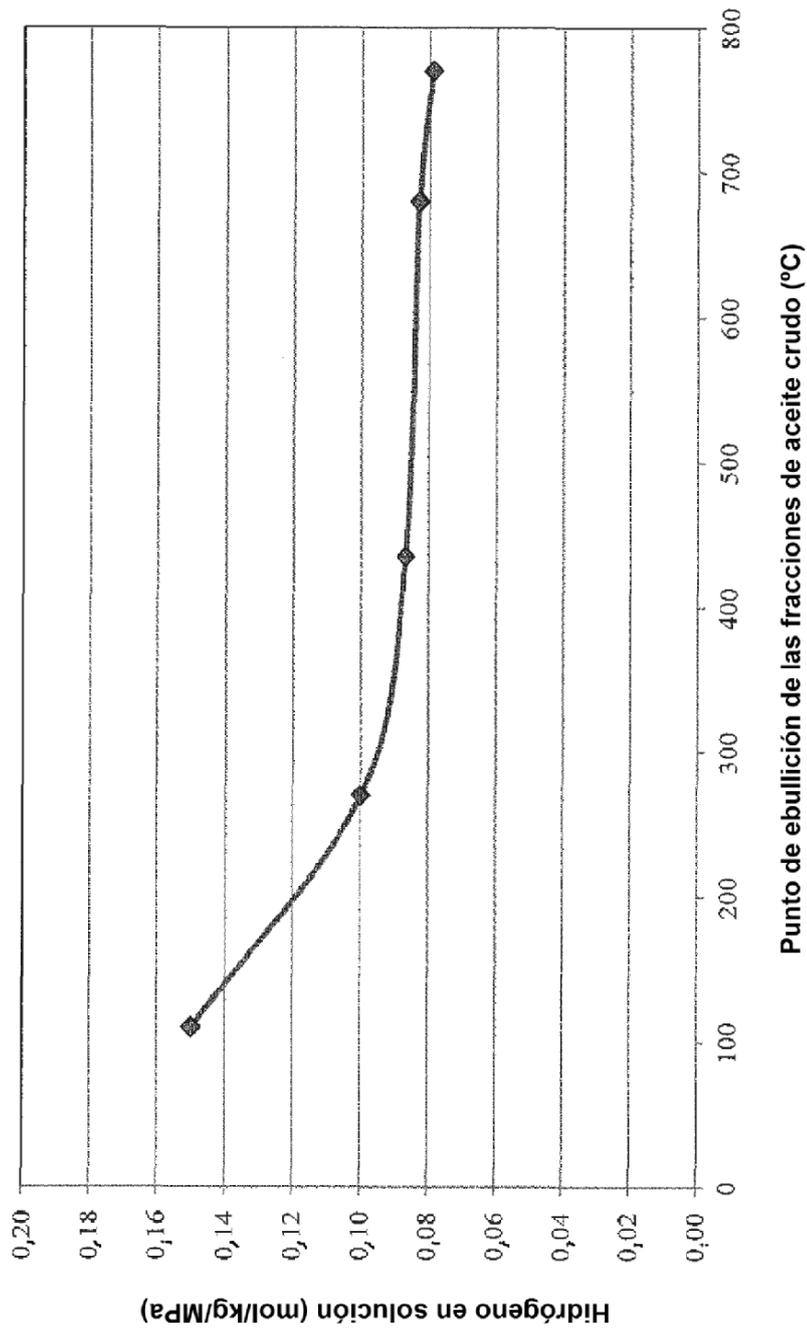


FIG. 4