

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 526**

51 Int. Cl.:

**C10G 11/18** (2006.01)  
**B01J 19/32** (2006.01)  
**B01J 8/24** (2006.01)  
**B01J 8/18** (2006.01)  
**B01J 8/30** (2006.01)  
**B01J 8/34** (2006.01)  
**B01J 8/00** (2006.01)  
**C10G 11/20** (2006.01)  
**B01J 8/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2011** **PCT/FR2011/052912**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012** **WO12089952**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2011** **E 11811059 (2)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 2658950**

54 Título: **Procedimiento de craqueo catalítico para el tratamiento de una fracción con bajo contenido de carbono Conradson**

30 Prioridad:

**27.12.2010 FR 1061287**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORIES, MARC y**  
**LEROY, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 746 526 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de craqueo catalítico para el tratamiento de una fracción con bajo contenido de carbono Conradson

**Campo de la invención**

5 La presente invención se sitúa en el campo del craqueo catalítico de fracciones de petróleo, especialmente fracciones que tienen un bajo nivel de carbono Conradson y un alto contenido de hidrógeno y que, por lo tanto, dificultan la obtención del balance térmico de la unidad.

10 En una unidad de craqueo catalítico (denominado FCC), el balance térmico está asegurado por la combustión del coque depositado sobre el catalizador durante la etapa de reacción. Esta combustión tiene lugar en la zona de regeneración. Típicamente, el catalizador ingresa en la zona de regeneración con un contenido de coque (definido como la masa de coque sobre la masa de catalizador en porcentaje en peso) comprendido entre el 0,5 y el 1 % en peso y sale de dicha zona con un contenido de coque comprendido entre el 0,1 y el 0,5 % en peso para regeneradores que funcionan en combustión parcial o comprendido entre el 0,1 y el 0,05 % en peso o incluso menos del 0,01 % en peso para regeneradores que operan en combustión total.

15 En una regeneración de combustión completa, todo el coque se quema (contenido típico de CO o monóxido de carbono en humos cercanos a cero) mientras que, en la combustión parcial, la combustión del coque produce CO en un pequeño volumen porcentual, típicamente del 0,5 al 10 % en volumen, dependiendo del flujo de aire y el grado de finalización de la combustión para combustiones incompletas.

20 El contenido de carbono Conradson (o CCR) de la carga está definido por la norma ASTM D 482 y representa para la persona experta una evaluación de la cantidad de coque que la carga puede producir durante la reacción de craqueo catalítico que tiene lugar en el reactor principal de la unidad. Dependiendo del contenido de carbono Conradson de la carga, es posible dimensionar la unidad para un rendimiento de coque correspondiente al craqueo de la carga con el fin de satisfacer el balance térmico de la unidad que controlará su correcto funcionamiento.

Las fracciones pesadas convencionales procesadas en una unidad de FCC generalmente tienen carbono Conradson comprendido en el rango del 0,2 al 10 % en peso.

25 Las fracciones tratadas en una unidad de FCC de acuerdo con la presente invención pueden tener un carbono Conradson menor o igual al 0,1 % en peso y un contenido de hidrógeno mayor o igual al 12,7 % en peso.

**Examen de la técnica anterior**

30 Es conocido por los expertos en la materia equilibrar los balances térmicos para impulsar la combustión hacia el regenerador inyectando más aire para una cantidad de coque dada, es decir, disminuyendo el porcentaje en volumen de monóxido de carbono (o CO) en los humos, lo que ayuda a aumentar la temperatura del catalizador en dicho regenerador y debe ayudar a garantizar el balance térmico de la unidad. Sin embargo, no es necesario aumentar la cantidad de aire inyectado más allá de la cantidad requerida para quemar el coque presente en el catalizador coquizado del lecho denso en el regenerador. La combustión del coque permite aumentar la temperatura del catalizador así regenerado hasta la temperatura deseada de craqueo de la materia prima y así equilibrar el balance térmico de la unidad.

35 Cuando el aumento en el volumen de aire inyectado no es suficiente o posible, se sabe por la técnica anterior reciclar en el regenerador una fracción de FCC con alto potencial de coque, llamada fracción de coque, estando introducida dicha fracción directamente en el regenerador. Esta fracción de coque es generalmente una fracción resultante del craqueo de la carga, que generalmente es la fracción de "lodo", es decir, una fracción predominantemente aromática de 360 °C+, o cualquier fracción hidrocarbonada como fueloil N° 2 o combustible para uso doméstico. Este reciclaje de una fracción de coque en el regenerador, que se ejecuta en las fases de arranque de la unidad, es difícil y es una fuente de problemas durante un uso continuo. De hecho, dado que las temperaturas en el regenerador son del orden de 650 °C a 750 °C, una parte del reciclado se vaporiza formando gases craqueados que terminarán en la fase diluida del regenerador donde bien pueden crearse puntos calientes que dañan el regenerador. Este fenómeno a menudo llamado "afterburning" o poscombustión puede definirse como una recuperación de la combustión en un punto no deseado del regenerador, por ejemplo, en la fase diluida donde el catalizador sólido está presente en una cantidad menor, o en la entrada o en el interior de uno de los ciclones también presente en el recinto del regenerador, o incluso en los tubos de evacuación de los gases de combustión. En el resto del texto se conservará el término "poscombustión" bien aceptado y practicado por el experto en la técnica.

40 Además, esta corriente de reciclaje puede arder en el lecho del catalizador localmente formando un frente de llama a alta temperatura. Este frente de llama genera puntos calientes con temperaturas localmente altas dentro del lecho del catalizador. Dado que el vapor de agua también se forma en el momento de la combustión de estos hidrocarburos, estas altas temperaturas locales combinadas con la presencia de vapor de agua debilitan la parte activa del catalizador (zeolita) y, por lo tanto, desactivan su función de craqueo. Esto se llama desactivación hidrotérmica del catalizador. Cabe señalar que, cuanto más rica sea esta fracción reciclada en hidrógeno (cuanto

más ligera sea la fracción, mayor será su contenido de hidrógeno, generando más vapor de agua por combustión), mayor será la generación de vapor de agua resultante de su combustión.

También se sabe que reciclar hidrocarburos de tipo alquitrán o coque al separador para optimizar la producción de gasolina y olefinas mediante el uso de catalizadores bifuncionales con reciclado de hidrocarburos (documento US 3856659) o para usar la exotermicidad del reciclado para mejorar la separación de los granos de catalizador coquizados en el separador (documento US 4888103). En ninguno de estos documentos, se menciona la optimización de la reacción de coquización en el catalizador inicialmente coquizado por la carga, con miras a tratar las bajas cargas de coquización que no permiten obtener el balance térmico necesario para el buen funcionamiento del procedimiento de craqueo catalítico.

En el documento EP 2072605, el regenerador se usa como un generador de gas de síntesis: para este propósito, una cantidad de coque de coque se recicla al catalizador coquizado mediante la carga al separador. Sin embargo, esta cantidad es mucho mayor que la requerida para el funcionamiento normal de un regenerador en combustión, lo que permite mantener la temperatura del catalizador regenerado que sale entre 690 y 750 °C, una temperatura que permite garantizar el balance térmico de la unidad de craqueo catalítico. Para consumir el exceso de coque formado por el reciclaje y limitar la producción de CO<sub>2</sub>, el oxígeno se inyecta en el regenerador no solo a través del aire sino también del vapor de agua para formar el gas de síntesis al consumir el coque. Como la reacción de gasificación es muy endotérmica, no hay aumento de temperatura por encima del umbral crítico. En este documento, el procedimiento de FCC se considera como un medio para eliminar el CO<sub>2</sub> liberado en el regenerador.

La presente invención, por lo tanto, tiene como objetivo el craqueo catalítico de una fracción de bajo coque que comprende el reciclaje de al menos una fracción de coque que permite aumentar la cantidad de coque en el catalizador antes de ingresar al regenerador que funciona en modo de combustión, pero también para evitar la formación de puntos calientes en la fase diluida del lecho fluidizado (poscombustión) y para desactivar el catalizador (puntos calientes de fase densa en el regenerador o el separador), realizándose el reciclaje en una zona de distribución homogénea de los granos de catalizador coquizado.

Otro objeto de la presente invención es evitar el fenómeno de "poscombustión" y vapor de agua descrito anteriormente que ocurre en el regenerador limitando la cantidad de hidrocarburos ligeros ricos en hidrógeno que podrían haber sido arrastrados en el coque.

### Sumario de la invención

La presente invención es igualmente aplicable a las unidades de FCC que usan un reactor de flujo ascendente (llamado "riser" en terminología anglosajona), así como a las unidades que utilizan un reactor de flujo descendente (denominado "downer" en terminología anglosajona), pero siempre a las unidades cuyo regenerador funciona en modo de combustión.

La presente invención también es aplicable a las unidades de FCC que funcionan con un solo reactor (flujo ascendente o descendente), y las unidades de FCC que operan con dos o más reactores. Generalmente, cuando las unidades de FCC operan con dos reactores, uno principal y uno secundario, ya sea que funcionen con gasolina máxima o LCO máximo, estos reactores son de flujo ascendente, pero una unidad que usaría dos reactores de flujo descendente o un reactor de flujo ascendente y un reactor de flujo descendente no estarían fuera del alcance de la presente invención.

Las cargas que pueden ser tratadas por una unidad de FCC de acuerdo con la presente invención son cargas de carbono Conradson menores o iguales al 0,1 % en peso y que tienen un contenido de hidrógeno mayor o igual al 12,7 % en peso.

La presente invención puede describirse como un procedimiento para el craqueo catalítico de una carga de coque con bajo contenido de carbono Conradson inferior o igual al 0,1 % en peso y un contenido de hidrógeno superior o igual al 12,7 % en peso que comprende al menos una etapa de craqueo para la carga, una etapa de separación de los efluentes de granos de catalizador coquizados, una etapa de regeneración de dichos granos por combustión parcial o total del coque, y el reciclaje de al menos un efluente hidrocarbonado en dicha coquización del catalizador distribuido de modo homogéneo y coquizado débilmente por dicha carga antes de la regeneración, siendo la característica del procedimiento que la cantidad de efluente de coquización inyectado en el catalizador coquizado se ajusta para proporcionar una cantidad adicional de coque Q<sub>r</sub> en el catalizador y satisfacer la siguiente ecuación (I):

$$Q_t = Q_i + Q_r \text{ (I)},$$

en la que Q<sub>i</sub> es el contenido de coque inicial en el catalizador coquizado después del craqueo de la carga y Q<sub>t</sub> o coque delta es el contenido de coque quemado por combustión total o parcial, necesario para mantener el balance térmico del procedimiento y la temperatura del catalizador regenerado a una temperatura mayor o igual a 690 °C, preferiblemente en un rango de 690 °C a 750 °C, donde dicho efluente de coque comprende un contenido aromático superior o igual al 50 % en peso, que comprende el 20 % o más en peso de compuestos poliaromáticos, también llamados en la presente descripción "fracción de coque".

Por compuesto poliaromático, se entiende un compuesto que comprende al menos dos ciclos aromáticos con dos átomos de carbono adyacentes comunes.

Un catalizador débilmente coquizado es un catalizador cuya cantidad de coque obtenida al craquear una carga no es lo suficientemente importante como para proporcionar el balance térmico de la unidad de craqueo catalítico en la que se utiliza. De hecho, la regeneración del catalizador por combustión del coque libera calor que debe ser recuperado en cantidad suficiente por el catalizador para que este último proporcione, por un lado, energía suficiente para la vaporización casi completa de la carga inyectada en forma líquida, en la entrada del reactor y, por otro lado, proporcione suficiente energía a las reacciones de craqueo generalmente endotérmicas para garantizar una temperatura de reacción en la salida de dicho reactor generalmente comprendida entre 480 y 650 °C, dependiendo de las configuraciones y los objetivos de conversión buscados.

La ventaja de la presente invención es esencialmente aumentar la cantidad de coque que se deposita en los granos de catalizador de manera homogénea antes de ingresar en el regenerador de la unidad. Este aumento del coque (o delta coque) que se quemará en el regenerador tiene el efecto de aumentar el calor resultante de la combustión del coque y, en consecuencia, de aumentar de manera homogénea la temperatura de los granos de catalizador así regenerados que serán reciclados al reactor principal sin crear puntos calientes perjudiciales para la actividad catalítica. La ventaja final es que, cuando las cargas introducidas en el reactor principal no forman suficiente coque de craqueo, el reciclaje del efluente hidrocarbonado de coque hace posible ajustar la cantidad de coque o delta coque requerida para el balance térmico de la unidad, es decir, ajustar la temperatura de salida del catalizador regenerado y, por lo tanto, garantizar su funcionamiento sin problemas, incluso cuando se craquean las cargas poco coquizadas.

Para un funcionamiento correcto de la unidad de FCC alimentada con una carga baja de coque, la cantidad de coque ( $Q_i$ ) presente en el catalizador que ingresa en el regenerador, necesario para equilibrar el balance térmico, debe corresponder al suma de la cantidad inicial de coque alimentado por el craqueo de la carga ( $Q_c$ ) en el catalizador (en los reactores principales) y la cantidad adicional de coque aportado por el reciclaje del efluente ( $Q_r$ ) en el catalizador coquizado después del craqueo de la carga. En general,  $Q_i$ , la cantidad de coque atrapado en el catalizador, o "delta coque", que ingresa en el regenerador, típico de un balance térmico equilibrado, puede variar entre el 0,5 y el 1,4 % en peso (incluidos los terminales). Para alcanzar el balance térmico, es decir, una temperatura del catalizador regenerado que alcanzará la carga, superior o igual a 690 °C (que varía, por ejemplo, de 690 a 750 °C), será necesario ajustar la cantidad de aire inyectado al regenerador a la cantidad de coque formado.

Preferiblemente,  $Q_i$  se mantiene entre el 0,5 y el 1,1 % en peso (incluidos los terminales) cuando la combustión está en un regenerador de combustión completa con una sola etapa, y entre el 0,8 y el 1,4 % peso (incluidos los terminales) para la combustión parcial en una primera etapa de un regenerador de multietapa que comprende al menos dos etapas de regeneración.

Para implementar la invención, el efluente hidrocarbonado con un contenido aromático mayor o igual al 50 % en peso, que comprende el 20 % en peso o más de compuestos poliaromáticos, mencionado también como fracción de coque en el resto de la presente descripción, es un efluente carbonado y/o hidrocarbonado cuya temperatura de ebullición es mayor o igual a 220 °C y preferiblemente mayor o igual a 340 °C, predominantemente aromática, como fracciones de LCO (abreviatura de "light cycle oil"), HCO (abreviatura de "Heavy Cycle Oil") de un intervalo de destilación comprendido típicamente entre 360 y 440 °C, y "lodo" (lodo residual de craqueo catalítico) de un intervalo de destilación mayor o igual a 360 °C o 360 °C+, fracciones de productos terminados de tipo de combustible pesado como fueloil N° 2, fracciones intermedias resultantes de la destilación atmosférica o de la destilación al vacío, como los residuos de destilación, o incluso fracciones muy aromáticas derivadas de la conversión de petróleo crudo, la biomasa resultante de la conversión de madera y/o de celulosa, coque de petróleo o tierra de biomasa, dispersada o pulverizada en un fluido por dilución o soplado, las fracciones ricas en asfalto provenientes de unidades de desasfaltado, ceras derivadas de la licuefacción indirecta del carbón (GTL) o del procedimiento de Fischer-Tropsch para convertir el gas en hidrocarburos, coque de petróleo o una mezcla de dichas fracciones.

Entre las bajas cargas de coque que se pueden tratar de acuerdo con la presente invención, se puede encontrar:

- purgas de la unidad de hidrocraqueo, denotado "bleed" en la terminología anglosajona, que tiene un contenido de hidrógeno mayor o igual al 12,7 % en peso porque son fuertemente parafínicas,

- las cargas de VGO (abreviatura de gasóleo de vacío) resultantes de la destilación al vacío de residuos de destilación atmosférica pretratados severamente, que tienen un punto de ebullición mayor o igual a 350 °C y que presentan contenidos de hidrógeno superiores o iguales al 12,7 % en peso,

- aceites vegetales,

- parafinas del procedimiento de Fischer-Tropsch,

pudiendo estar craqueadas estas cargas solas o mezcladas en el reactor principal y/o secundario de la unidad de craqueo catalítico.

En la presente invención, se trata de producir efluentes tales como, por ejemplo, gasolina a partir de una carga de carbono Conradson menor o igual al 0,1 % en peso y con un contenido de hidrógeno mayor o igual al 12,7 % en peso, por craqueo catalítico (FCC), donde la unidad correspondiente tiene al menos un reactor principal que funciona en flujo ascendente (llamado "riser") o flujo descendente (llamado "downer"), estando introducido el catalizador coquizado en la salida del reactor en una zona de separación en la que el catalizador coquizado se separa de los efluentes de craqueo y luego se recupera en la etapa de separación, en el separador de la unidad. Dicha etapa de separación que opera en un lecho fluidizado y que tiene una fase densa superada por una fase diluida, el reciclaje de los efluentes hidrocarbonados o la fracción de coquización, se lleva a cabo en al menos una zona de reciclaje por medio de al menos un dispositivo de dispersión dentro de la fase densa del separador. Sin embargo, para que esta difusión sea óptima y no haya puntos calientes con riesgos de sobrecoquización que puedan causar puntos calientes más tarde en el momento de la combustión en el regenerador, la fase de catalizador densa correspondiente a la zona de reciclaje del efluente de coquización se hace homogénea mediante la inserción de al menos un elemento de empaquetamiento estructurado que mejora la dispersión de los granos de catalizador coquizados ubicados aguas arriba de la dispersión del reciclaje con respecto a la corriente de granos de catalizador y evita la salida de partículas de coque que se forman junto con los efluentes de craqueo. Estos elementos de empaquetamiento estructurados pueden cubrir la totalidad o parte de la sección de dicha zona de separación y al menos una parte de su altura, escalonada o no, al menos aguas arriba y posiblemente aguas abajo de la inyección de al menos una fracción de coque.

Según una primera variante de la presente invención, la etapa de separación comprenderá al menos dos zonas que comprenden al menos una primera zona de coquización de reciclaje ocupada por al menos un primer elemento de empaquetamiento estructurado situado aguas arriba de la dispersión de reciclaje de la fracción de coque y al menos una segunda zona de separación ocupada por al menos un segundo elemento de empaquetamiento estructurado ubicado aguas abajo de la llegada de dicho reciclado pero aguas arriba de la dispersión de los fluidos de separación necesarios para la evacuación de los efluentes de craqueo. En cada una de las zonas, se puede tener una superposición de elementos de empaquetamiento en función de la homogeneidad deseada del catalizador. No se apartaría del alcance de la invención si la fracción de coquización se reciclara en al menos dos zonas, estando estas dos zonas equipadas con dos superposiciones de elementos de empaquetamiento estructurado distintos, donde cada una de estas zonas comprende dispositivos de dispersión de fracción de coque de manera descendente del flujo de granos de catalizador, estando seguidas estas zonas siempre por una tercera zona de separación correspondiente a una tercera superposición de elementos de empaquetamiento asociados a un dispositivo de dispersión de fluido de separación.

En el contexto de la invención, según una segunda variante, las zonas de reciclaje de las fracciones de coque pueden estar separadas por zonas de separación, por ejemplo, una o más zonas de reciclaje y luego una zona de separación. En esta sucesión de zonas de reciclaje y de separación, la última zona sigue siendo una zona de separación.

El uso de elementos de empaquetamiento estructurados asegura un flujo de catalizador continuo de densidad homogénea. En una realización preferida, estos empaquetamientos ocupan menos del 10 % de la superficie de la sección de paso de la capacidad en la que están colocadas, aunque en proyección cubren toda la superficie.

Se entiende por fluido de separación cualquier compuesto no hidrocarbonado en estado gaseoso al momento de su inyección en el separador seleccionado de gases inertes y vapor de agua. Aseguran la aireación de los granos del catalizador, pero también permiten la eliminación de los hidrocarburos atrapados en el lecho y/o los granos, lo que tiene el efecto de aumentar la actividad catalítica de estos granos.

En una realización preferida de la invención, una zona de separación previa ocupada por al menos un elemento de empaquetamiento estructurado asociado a un dispositivo para dispersar al menos un fluido de separación aguas abajo del flujo de granos está dispuesta aguas arriba de la primera zona de reciclaje. La adición de esta zona de separación previa contribuye así a restaurar una parte no despreciable de su actividad catalítica al catalizador y, por lo tanto, de su capacidad de coquizar en el separador.

La presente invención también se refiere a un dispositivo para implementar la invención que comprende las diferentes capacidades necesarias para la implementación de un procedimiento de craqueo catalítico, es decir, al menos un reactor principal y posiblemente al menos un reactor secundario, al menos un desacoplador y un separador, un regenerador mono- o multietapa, comprendiendo dicho dispositivo en la parte del separador, al nivel del lecho denso de catalizador, al menos una zona equipada con al menos un elemento de empaquetamiento estructurado dispuesto aguas arriba del dispositivo de dispersión de fracción de coque con respecto a la circulación del flujo de granos de catalizador y estos elementos de empaquetamiento estructurados están formados por una maraña de placas, cintas o aletas que constituyen un tamiz, ocupando el tamiz menos del 10 % de la superficie de la sección de paso en la capacidad en que se coloca, pero cubriendo en proyección sobre el mismo toda su superficie.

Preferiblemente, la parte del separador del dispositivo contendrá al menos dos zonas equipadas con elementos de empaquetamiento estructurados asociados a dos dispositivos de dispersión de fluidos, uno para dispersión de fracción de coque, el otro para la dispersión del fluido de separación, estando situados estos dispositivos aguas abajo de dichos elementos de empaquetamiento con respecto al flujo de los granos de catalizador.

En una variante, varias superposiciones de elementos de empaquetamiento, cada uno asociado a un dispositivo para dispersar una fracción de coque, pueden suceder entre sí con al menos un elemento de empaquetamiento asociado a un dispositivo de dispersión de fluido de separación en una misma etapa de separación.

Como elemento de empaquetamiento, podrían usarse uno o más de los elementos de empaquetamiento estructurados descritos aquí por referencia en las patentes EP 719850, US 7022221, US 7077997, WO 2007/094771, WO 00/35575 y CN 1763150. Aquí se trata de cada uno de los empaquetamientos previstos para airear el flujo de granos coquizados siguiendo los caminos privilegiados obtenidos por una maraña de placas, cintas o aletas que constituyen un tamiz. Este tamiz puede ocupar menos del 10 % de la superficie de la sección de paso de la capacidad en la que se coloca, y recubrir en proyección toda la superficie. Estas marañas generalmente están dispuestas en capas del mismo tipo, para controlar esta aireación de los granos.

Como dispositivos de dispersión de reciclaje o de fluidos de separación, es posible elegir entre los inyectores de boquillas de pulverización, los anillos y los tubos de aspersión ("sparger" en inglés).

Para la inyección de fracciones pesadas, se prefiere usar inyectores, por ejemplo, de tipo Venturi que, gracias a una coinyección bajo presión de un fluido de dispersión, generalmente vapor, hacen posible atomizar el fluido reciclado para acelerar su vaporización inmediatamente después de su inyección.

En una primera variante de dicho dispositivo, el separador puede ubicarse en la misma capacidad que el desacoplado.

En una segunda variante, el separador puede ubicarse en una capacidad separada del desacoplador, ubicado aguas abajo del mismo, pero aún dispuesto aguas arriba del regenerador. En una forma preferida del dispositivo, el desacoplador y/o el separador comprenderán ventajosamente en la salida y/o la entrada de los granos de catalizador al menos un elemento de empaquetamiento estructurado seguido de un dispositivo de dispersión del fluido de separación para la separación previa de los granos de catalizador. Además, la capacidad de separación comprenderá medios para evacuar los efluentes de craqueo resultantes esencialmente del reciclado de las fracciones de coque en el catalizador coquizado en dicha capacidad.

Cuando el separador comprende una pluralidad de empaquetamientos para el reciclaje y la separación intercalados, cada uno de los cuales comprende dispositivos de dispersión de fluidos de reciclaje y separación, los volúmenes ocupados para el reciclaje y la separación son, respectivamente, del 25 al 65 % y del 35 al 75 % del volumen de la zona o de la capacidad correspondiente a la etapa de separación.

#### Descripción detallada de la invención

La invención se describe ahora con referencia a los dibujos no limitativos adjuntos, en los que:

- la Figura 1 es una sección de un desacoplador-separador en una sola capacidad,

- la Figura 2 es un esquema que representa una unidad de craqueo catalítico con dos reactores de craqueo, uno primario y uno secundario, para los cuales la capacidad de separación es independiente de la capacidad de desacoplamiento de la mezcla catalizada de coque/efluentes de craqueo,

- la Figura 3 representa en sección dos modos de llenar los condensadores de separación con empaquetamientos estructurados, cada uno asociado a un dispositivo de dispersión aguas abajo.

La Figura 1 representa una realización de la parte del reactor/separador del dispositivo para implementar la invención: comprende un reactor aguas arriba (R1) equipado en su extremo superior con el desacoplador/separador (1) que comprende la parte de desacoplamiento (1a) y la parte de separación (1b) en la misma capacidad. Esta parte del separador está equipada con tres empaquetamientos compuestos de varios elementos estructurados ( $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ ). El flujo de granos de catalizador que circulan de arriba a abajo, aguas abajo de cada empaquetamiento, están dispuestos en anillos de dispersión de vapor para separar los granos de catalizador ( $D_1$  y  $D_2$ ) o un inyector de reciclaje de compuestos hidrocarbonados (2). La tubería (8) conecta el desacoplador/separador (1) a un regenerador (no representado).

La Figura 2 representa la totalidad de una unidad de FCC que implementa el procedimiento de la invención de acuerdo con un modo particular. La unidad como se muestra comprende dos reactores ( $R_1$  principal y  $R_2$ ), ambos alimentados con una carga ( $C_1$ ,  $C_2$ , siendo  $C_1$  una carga de acuerdo con la presente invención). Los efluentes y catalizadores coquizados por las cargas en los dos reactores aguas arriba se combinan en el mismo desacoplador (1). La unidad también comprende un separador (5) separado e independiente, conectado al desacoplador (1) a través de la tubería (7), y al regenerador de doble etapa (3 y 4) a través de la tubería (8). El separador (5) está equipado con tres empaquetamientos compuestos de varios elementos estructurados ( $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ ). Dentro del separador (5), el flujo de granos de catalizador que circula de arriba hacia abajo, aguas abajo de cada empaquetamiento, se introduce en anillos de dispersión de vapor para separar los granos de catalizador ( $D_1$  y  $D_2$ ), o inyector de reciclaje de compuestos hidrocarbonados (2).

La Figura 3 representa dos modos de llenado de acuerdo con las fracciones A-A y B-B del separador mediante empaquetamientos compuestos por un número no idéntico de elementos estructurados. En estas dos fracciones, el flujo de granos de catalizador fluye de arriba a abajo. De acuerdo con la fracción A-A, dos empaquetamientos sucesivos ( $I_2$ ) e ( $I_3$ ) con inyección de un reciclado de hidrocarburos (10) y (11) a través de un inyector, y un empaquetamiento  $I_1$  para la separación de los granos por dispersión de vapor a través del anillo de dispersión  $D_1$ . Según la fracción B-B, el separador está equipado con tres empaquetamientos compuestos por varios elementos estructurados, dos etapas de separación correspondientes a los empaquetamientos ( $I'_2$ ) e ( $I'_3$ ) y a los anillos de dispersión ( $D'_1$ ) y ( $D'_2$ ) enmarcan una etapa de coquización que comprende el reciclaje de hidrocarburo a través del inyector (10) y el empaquetamiento ( $I'_2$ ).

- 10 Los ejemplos como las figuras descritas anteriormente están destinados a describir la invención sin limitar su alcance.

### Ejemplo 1

El presente ejemplo muestra las ventajas de la presente invención al comparar la eficiencia de los productos cuando se descifran las cargas de baja coquización en una unidad de FCC con o sin reciclaje de fracciones de coque.

- 15 Un caso básico sin reciclaje se puede distinguir de una unidad de craqueo catalítico (FCC) de un solo reactor ascendente o "riser" con una capacidad de 40.000 barriles por día, o 240 toneladas por hora, y que trata una carga correspondiente a VGO hidrotratado.

Las principales propiedades de la carga se muestran en la Tabla 1 que figura a continuación.

Tabla 1

| Carga                       |                   | VGO hidrotratado |
|-----------------------------|-------------------|------------------|
| Densidad                    | g/cm <sup>3</sup> | 0,8610           |
| Contenido de H <sub>2</sub> | % en peso         | 13,5             |
| Azufre                      | ppm en peso       | 330              |
| Nitrógeno                   | ppm en peso       | 550              |
| CCR (carbono Conradson)     |                   | < 0,1            |
| Ni                          | ppm en peso       | < 2              |
| V                           | ppm en peso       | < 2              |

- 20 Esta unidad sin reciclado de fracción "coquización" en el separador se opera en las condiciones presentadas en la Tabla 2.

Tabla 2

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| C/O                                   | 8,6  |
| Temperatura de salida del "riser", °C | 525  |
| Delta coque % en peso                 | 0,60 |
| Temperatura del regenerador, °C       | 671  |

- 25 La temperatura de regeneración es demasiado baja, lo que puede causar reacciones de combustión posterior o poscombustión del coque que se quema de manera incompleta. De hecho, pueden producirse combustiones complementarias en la fase diluida del lecho fluidizado en el regenerador, por combustión del coque particulado arrastrado después de la combustión incompleta en la fase densa del mismo. Para lograr la combustión completa, la temperatura de regeneración óptima requerida para evitar tales fenómenos es generalmente mayor o igual a 690 °C.
- 30 La estructura de rendimiento asociada, es decir, las cantidades de productos obtenidos por craqueo de la carga, se proporciona en la Tabla 3.

Tabla 3

| Rendimiento en relación con la carga | % en peso |
|--------------------------------------|-----------|
| Gases secos                          | 1,98      |
| LPG C3/C4                            | 22,81     |
| Gasolina C5-220 °C                   | 56,50     |
| LCO (220-360 °C)                     | 9,53      |
| > 360 °C                             | 3,98      |
| Coque                                | 5,22      |

En el segundo caso, se recicla una fracción de "lodo" de la propia unidad, como se describe en la Figura 1, a la fase densa del separador (1b) a través de 4 dispositivos de dispersión (2) dispuestos de modo equidistante aguas abajo de un primer empaquetamiento (I<sub>2</sub>) que comprende una pluralidad de elementos estructurados que permiten homogeneizar el flujo de granos de catalizador descendentes y obtener un buen contacto entre estos y el lodo reciclado y, por lo tanto, un depósito muy homogéneo de coque adicional en el catalizador. El posicionamiento de los dispositivos de dispersión en el separador aguas abajo del empaquetamiento con el que están asociados se elige de modo que el tiempo de contacto total entre el lodo y los granos del catalizador sea de 70 segundos para una velocidad de descenso de los granos del catalizador de 65 kg/m<sup>2</sup>/s.

Un segundo empaquetamiento (I<sub>3</sub>) se encuentra en la parte inferior de la fase densa del separador (1a) asociado a un dispositivo de dispersión de un fluido de separación (D<sub>1</sub>), aquí vapor de agua: la dispersión el vapor de agua permite separar los productos livianos cargados en átomos de hidrógeno del craqueo de la fracción de coque. Estos hidrocarburos ligeros serán recuperados y mezclados con los efluentes del reactor (R<sub>1</sub>) para luego ser destilados y finalmente recuperados en la refinería. De esta manera, el coque (Q<sub>r</sub>) resultante de la coquización de los hidrocarburos pesados policondensados o poliaromáticos poco ricos en hidrógeno, se agrega al coque (Q<sub>i</sub>) resultante del craqueo de la carga en el reactor (R<sub>1</sub>) para constituir la cantidad de coque (Q<sub>t</sub>) necesaria para el balance térmico de la unidad, antes de ser enviada al regenerador. Como este coque adicional carece de un exceso de hidrógeno debido a la separación posterior a la reacción de craqueo, se evitarán los riesgos de que aparezcan puntos calientes perjudiciales para el catalizador asociado a la combustión del hidrógeno, así como una producción excesiva de vapor de agua en el regenerador.

Un tercer empaquetamiento (I<sub>1</sub>) asociado a un dispositivo de dispersión de fluido de separación (D<sub>2</sub>), esencialmente vapor de agua, está dispuesto aguas arriba del primer empaquetamiento (I<sub>2</sub>) en la fase densa del separador (1a) para asegurar la separación previa de los granos de catalizador antes de que se encuentren con dicha fracción de coque y, por lo tanto, contribuir a restaurar una parte no despreciable de la actividad catalítica y, por lo tanto, el poder de coquización de dichos granos de catalizador. El posicionamiento de los dispositivos de dispersión de vapor corresponde al aquel de los dispositivos de dispersión de la fracción de coque: el tiempo de contacto total entre el fluido de separación y los granos de catalizadores diana es de 70 segundos para una velocidad de descenso de los granos del catalizador de 65 kg/m<sup>2</sup>/s.

En la Tabla 4 que figura a continuación, se recopilan los rendimientos obtenidos para el reciclaje de un lodo en una fase densa de granos de catalizador en el separador cuando hay:

- Estado 1; sin separación previa (o preseparación I<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>), ni empaquetamiento aguas arriba del reciclaje, sino una separación terminal (I<sub>1</sub> + D<sub>1</sub>)

- Estado 2; sin separación previa (I<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>), un empaquetamiento (I<sub>2</sub>) aguas arriba del dispositivo de dispersión (2) para el reciclaje del lodo y, finalmente, una separación terminal (I<sub>1</sub> + D<sub>1</sub>).

- Estado 3; una separación previa (I<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>), seguido de reciclaje del lado (I<sub>2</sub> + D<sub>2</sub>) y, finalmente, una separación terminal (I<sub>1</sub> + D<sub>1</sub>).

Tabla 4

| Rendimiento en relación con la carga | Estado 1 | Estado 2 | Estado 3 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| Gases secos (% en peso)              | 1,94     | 2,32     | 2,44     |
| LPG C3/C4 (% en peso)                | 2,44     | 3,18     | 3,66     |



(continuación)

| Rendimiento en relación con la carga | Estado 1 | Estado 2 | Estado 3 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| Gasolina C5-220 °C (% en peso)       | 11,87    | 13,89    | 14,93    |
| LCO (220- 360 °C) (% en peso)        | 29,00    | 28,62    | 28,09    |
| Lodo > 360 °C (% en peso)            | 39,54    | 33,13    | 31,40    |
| Coque (% en peso)                    | 15,09    | 18,86    | 19,81    |

En esta tabla, se observa que la introducción de un empaquetamiento que comprende elementos estructurados aguas arriba del reciclaje del lado aumenta la cantidad de coque que se depositará en el catalizador, y que la adición de una etapa de separación previa del catalizador antes de la puesta en contacto con la fracción de coque aumenta aún más el craqueo y el efecto de coquización de esta fracción.

Para ilustrar la contribución de la invención, la Tabla 5 muestra, para la unidad considerada, los aumentos en la cantidad de coque depositado en el catalizador ( $Q_t$ ) o incluso delta coque, así como el aumento correspondiente de la temperatura de la fase densa en el regenerador para una velocidad de fracción de coque reciclada al separador de 6 t/h.

Tabla 5

|                                  | Estado 1 | Estado 2 | Estado 3 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|
| Temperatura del regenerador (°C) | 680      | 686      | 691      |
| Delta coque (% en peso)          | 0,63     | 0,66     | 0,68     |
| C/O (peso/peso)                  | 8,2      | 7,9      | 7,7      |

Por lo tanto, dependiendo de la configuración prevista para el reciclaje desde la fracción de coque al separador y, por lo tanto, la cantidad resultante de coque (véase la Tabla 4) depositada en el catalizador, la temperatura en el regenerador aumenta de 671 °C para la configuración sin reciclar a 691 °C para la llamada configuración del estado 3 y, por lo tanto, limitar los fenómenos de poscombustión relacionados con temperaturas de fase densa demasiado bajas, típicamente inferiores a 690 °C.

### Ejemplo 2

El presente ejemplo muestra la ventaja de la presente invención de permitir equilibrar el balance térmico de una unidad de craqueo catalítico deficiente en coque en el regenerador que funciona en modo de combustión al craquear una carga de bajo coque.

En este ejemplo, la unidad de craqueo catalítico tiene una capacidad de 340 t/h y procesa una carga muy parafrínica de un hidrocrackeador. Esta carga presenta una densidad de 0,86, un carbono Conradson determinado por la norma ASTM D 482, inferior al 0,1 % en peso y un contenido de metales (níquel + vanadio) inferior a 0,1 ppm.

En la Tabla 6 que figura a continuación, la primera columna reúne las características de esta unidad que trata dicha carga sin ningún reciclaje de hidrocarburos pesados en el separador. Al calcular el balance térmico de la unidad, se obtiene una cantidad muy pequeña de coque en el catalizador del 0,4 % en peso, lo que conduce a una temperatura muy baja para la fase densa del lecho fluidizado en el regenerador, apenas superior a 640 °C. Un aumento en la inyección de aire más allá de la cantidad mencionada no hace posible aumentar esta temperatura más allá de este umbral.

Para elevar la temperatura del catalizador, se lleva a cabo un reciclado de hidrocarburos pesados, en este caso lodo (350+), cuya densidad es 1.083 y cuyo carbono Conradson es superior al 10 % en peso, proveniente del fondo de la columna de fraccionamiento primario de la unidad de craqueo catalítico. Este reciclaje consiste en inyectar dicho hidrocarburo pesado en el separador al nivel de los insertos que dividen los granos de catalizador coquizados por la carga. Los resultados del balance térmico se informan en la segunda columna de la Tabla 6.

Se constata que, al reciclar 20 t/h de lodo al separador, la cantidad de coque depositado en el catalizador por craqueo aumenta de manera significativa, lo que permite obtener una temperatura de fase densa bastante satisfactoria para asegurar la combustión del coque en el catalizador mediante la inyección de una cantidad razonable de aire.

Se observa en este caso que el contenido de hidrógeno del coque aumenta ligeramente debido a la adsorción de moléculas pesadas en el catalizador en el separador cuya relación molecular H/C (hidrógeno/carbono) es mayor que la del coque inicialmente depositado en el catalizador después del craqueo de la carga en el reactor. Aquí se desea este aumento de hidrógeno en el coque porque la combustión de este hidrógeno adicional contribuye a aumentar la temperatura de la fase densa del lecho fluidizado en el regenerador.

Tabla 6

|                                     |           | <b>Sin reciclado</b> | <b>Con reciclado</b> |
|-------------------------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| Flujo de carga                      | t/h       | 340                  | 340                  |
| Flujo pesado de reciclado de HC     | t/h       | 0                    | 20                   |
| Temperatura de precalentamiento     | °C        | 250                  | 250                  |
| Temperatura de reacción             | °C        | 518                  | 518                  |
| C/O                                 | % en peso | 9,5                  | 6,8                  |
| Delta coque (Qt)                    | --        | 0,51                 | 0,72                 |
| H sin coque                         | % en peso | 6,94                 | 7,35                 |
| <b>Temperatura de la fase densa</b> | <b>°C</b> | <b>642</b>           | <b>694</b>           |
| Flujo de aire inyectado             | t/h       | 229                  | 247                  |

En la Tabla 6, se constata que la cantidad de coque aumenta en el catalizador ( $Q_t$  varía de 0,51 a 0,72) y que la temperatura demasiado baja de la unidad sin reciclaje aumenta hasta más de 690 °C, asegurando así el re-equilibrio del balance térmico de la unidad.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado de una baja carga de coquización de carbono Conradson menor o igual al 0,1 % en peso y un contenido de hidrógeno mayor o igual al 12,7 % en peso que comprende al menos una etapa de craqueo de la carga en presencia de un catalizador, una etapa de separación de los efluentes de los granos de catalizador coquizados y una etapa de regeneración de dichos granos por combustión parcial o total del coque, y el reciclado en catalizador distribuido de manera homogénea y poco coquizado, antes de la regeneración, de al menos un efluente carbonado y/o hidrocarbonado denominado coquizado, **caracterizado porque** la cantidad de efluente de coque inyectada en el catalizador coquizado se ajusta para proporcionar una cantidad de coque  $Q_c$  adicional en el catalizador y satisfacer la siguiente ecuación (I):

$$Q_t = Q_i + Q_c \quad (I),$$

donde  $Q_i$  es el contenido de coque inicial en el catalizador coquizado después del craqueo de la carga y  $Q_t$  o delta coque es el contenido de coque quemado por combustión total o parcial necesario para mantener el balance térmico del procedimiento y mantener el catalizador regenerado a una temperatura mayor o igual a 690 °C, que preferiblemente varía de 690 °C a 750 °C, comprendiendo dicho efluente de coque un contenido de compuestos aromáticos superior al 50 % en peso y comprendiendo el 20 % en peso o más de compuestos poliaromáticos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**  $Q_t$  se selecciona del intervalo de 0,5 al 1,4 % en peso.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**  $Q_t$  se selecciona del intervalo del 0,5 al 1 % en peso cuando el regenerador comprende solo una etapa de regeneración, o  $Q_t$  se selecciona del intervalo del 0,8 al 1,4 % en peso para una combustión parcial en la primera etapa de un regenerador multietapa que comprende al menos dos etapas de regeneración.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el efluente de coque se selecciona de los efluentes aromáticos provenientes de la reacción de craqueo principal de temperatura de ebullición mayor o igual a 220 °C, tales como LCO, HCO y lodo, combustibles pesados, fracciones intermedias de la destilación atmosférica o destilación al vacío, como residuos de destilación, o también fracciones aromáticas de la conversión de petróleo crudo, biomasa de la conversión de madera y/o celulosa, coque de petróleo o biomasa molida dispersada o pulverizada en un fluido, fracciones ricas en asfalto provenientes de unidades de desasfaltado, ceras de licuefacción de carbón por vía indirecta (GTL) o procedimiento de Fischer-Tropsch de transformación del gas en hidrocarburos, coque de petróleo o una mezcla de dichas fracciones.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la carga introducida en la etapa de craqueo se selecciona del grupo que consiste en purgas de la unidad de hidrocrqueo, fracciones de gasóleos de la destilación al vacío con un punto de ebullición mayor o igual a 350 °C, carbono Conradson menor o igual al 0,1 % en peso y contenido de hidrógeno mayor o igual al 12,7 % en peso, aceites vegetales, parafinas derivadas del procedimiento de Fischer-Tropsch, estando craqueadas estas cargas solas o en mezcla.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el efluente de coque se recicla al menos una vez durante la etapa de separación en una zona de reciclaje que comprende granos de catalizador coquizados en fase densa.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dicho efluente se recicla en al menos una zona de reciclaje en la que una fase densa de catalizador coquizado de la etapa de separación se hace homogénea por inserción de al menos un elemento de empaquetamiento estructurado ubicado aguas arriba de la dispersión de dicho reciclado con respecto al flujo de granos de catalizador y que cubre la totalidad o parte de la sección de dicha zona de separación y sobre al menos una parte de su altura, de manera escalonada o no, estando las zonas de reciclaje de las fracciones de coque separadas opcionalmente por zonas de separación, una o más zonas de reciclaje y luego una zona de separación, siempre estando dedicada la última zona, antes del envío al regenerador del catalizador, a la separación.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la etapa de separación comprende al menos dos zonas que comprenden elementos de empaquetamiento estructurados, al menos una primera zona de coquización reciclada ocupada por al menos un primer elemento de empaquetamiento estructurado aguas arriba de la dispersión del reciclado y al menos una segunda zona de separación ocupada por al menos un segundo elemento de empaquetamiento estructurado aguas abajo de la dispersión de dicho reciclaje pero aguas arriba de la dispersión del fluido de separación.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los elementos de empaquetamiento estructurados ocupan menos del 10 % de la superficie de la sección de paso en la capacidad en la que se colocan, aunque en proyección sobre ella ocupando toda la superficie.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una zona de separación previa equipada con al menos un elemento de empaquetamiento estructurado y un medio de dispersión de un fluido de separación previa se instala aguas arriba de una primera zona de reciclaje del efluente de coque.
- 5 11. Dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende al menos un reactor principal y opcionalmente al menos un reactor secundario, al menos un desacoplador y un separador, un regenerador mono- o multietapa, **caracterizado porque** el separador contiene, al nivel del lecho denso de catalizador, al menos una zona equipada con al menos un elemento de empaquetamiento estructurado dispuesto aguas arriba de un dispositivo para dispersar la fracción de coque con respecto a la circulación del flujo de granos de catalizador y porque estos elementos de empaquetamiento estructurados están
- 10 formados por una maraña de placas, cintas o aletas que constituyen un tamiz, donde este tamiz ocupa menos del 10 % de la superficie de la sección de paso en la capacidad en que se coloca, pero cubriendo en proyección sobre esta toda su superficie, estando seleccionados los dispositivos de dispersión de reciclaje y de separación opcionalmente de entre inyectores de boquillas de pulverización, inyectores de atomización presurizados venturi, anillos de fluidización y tubos de aspersión.
- 15 12. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el separador contiene al menos dos zonas equipadas con elementos de empaquetamiento estructurados asociados a dos dispositivos de dispersión de fluidos, uno para la dispersión de fracciones de coque, el otro para la dispersión del fluido de separación, estando ubicados estos dispositivos aguas abajo de dichos elementos de empaquetamiento estructurado con respecto al flujo de granos de catalizador.
- 20 13. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** el separador está ubicado en una misma capacidad que el desacoplador.
14. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** el separador está ubicado en una capacidad separada aguas abajo del desacoplador, pero siempre dispuesto aguas arriba del regenerador, el desacoplador y/o el separador que comprende, de modo opcional, respectivamente, al nivel de la
- 25 salida de dicho desacoplador y/o de la entrada de granos de catalizador en dicho separador, al menos un elemento de empaquetamiento estructurado seguido por un dispositivo de dispersión de fluido de separación para la separación previa de los granos de catalizador.
15. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado porque** cuando el separador comprende una pluralidad de elementos de empaquetamiento estructurados para reciclaje y separación intercalados, cada elemento de empaquetamiento estructurado está asociado a un dispositivo de dispersión de fluidos, los volúmenes utilizados para el reciclaje y la separación son, respectivamente, del 25 al 65 % y del 35 al 75 % del volumen de la zona o capacidad de separación.
- 30





