

**MÉTODO DE FABRICACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE
CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO DESACTIVADOS Y SU
APLICACIÓN EN UN PROCESO DE HIDROCRAQUEO EN LECHO DISPERSO
MÉTODO DE FABRICACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE
5 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO DESACTIVADOS Y SU
APLICACIÓN EN UN PROCESO DE HIDROCRAQUEO EN LECHO DISPERSO**

CAMPO DE LA INVENCION

- 10 La presente invención se relaciona con la formulación y proceso de preparación de materiales catalíticos para procesos de hidrocrackeo (HCK) de fracciones pesadas de crudo en reactores de lecho disperso a partir de catalizadores desactivados en unidades de hidrotratamiento (HDT) en lecho fijo. La presente invención propone además un nuevo proceso de hidrocrackeo en lecho disperso con el objeto de
15 mejorar el desempeño de los catalizadores preparados.

RESUMEN

- La presente invención se relaciona con la formulación y proceso de preparación de materiales catalíticos para procesos de hidrocrackeo (HCK) de fracciones
20 pesadas de crudo en reactores de lecho disperso a partir de catalizadores desactivados en unidades de hidrotratamiento (HDT) en lecho fijo. Para la preparación, los precursores de los catalizadores deben someterse a un proceso que comprende las siguientes operaciones unitarias de forma consecutiva: lavado mediante extracción líquido-líquido, molienda, secado, calcinación y activación
25 mediante un tratamiento con azufre elemental. La presente invención también está relacionada con un proceso de hidrocrackeo en lecho disperso modificado que mejora el desempeño de los catalizadores preparados.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La demanda de catalizadores empleados en el hidroprocesamiento de hidrocarburos continúa creciendo y por consiguiente la cantidad de catalizadores gastados aumenta día a día. Esto implica mayores costos ambientales y económicos para su disposición final. Esto hace que la regeneración y/o la reutilización de estos catalizadores sean de gran interés a nivel de la industria petrolera. La forma en que los catalizadores se contaminan y desactivan durante el hidrotratamiento y la evolución de su comportamiento durante este proceso es ampliamente conocida. Esto ha permitido que en el estado de la técnica se diseñen métodos para la reactivación de catalizadores cuya actividad en los reactores está por debajo de los límites propios del proceso de refinación. En este sentido, y como ilustración, se conocen ciertos principios básicos relacionados con la formación de la fase activa de los materiales catalíticos de hidrotratamiento mediante su sulfuración. En particular, cuando los catalizadores se usan en la eliminación de contaminantes: azufre, nitrógeno, metales, etc, de fracciones livianas de petróleo que sirven para la producción de combustibles como gasolina y diesel.

Se conoce el documento **US 5,578,197** que reporta compuestos metálicos de molibdeno, níquel, cobalto como un precursor que se mezcla con la carga a tratar a una temperatura menor que la temperatura de descomposición. El método enseña que luego de la mezcla se calientan a mayor temperatura para que reaccionen con el azufre que está presente en la carga logrando la formación de sulfuros metálicos que actúan como catalizadores en reacciones de hidrocrackeo. Esta patente enseña que la mezcla se realiza por el tiempo necesario hasta lograr una dispersión de los sulfuros y un tamaño coloidal deseado. En la presente invención aunque se usan compuestos de los metales mencionados debe hacerse un tratamiento de limpieza y el contacto con azufre se hace a través de una molienda húmeda.

De otra parte, la patente **US 5,932,090** enseña el uso de un precursor de fácil descomposición a temperatura de reacción, basado en uno o más metales de transición. Dentro de los ejemplos de los metales empleados, se muestra el

molibdeno. Esta patente también enseña que el precursor se mezcla directamente con la carga antes de entrar en la reacción. Este documento no hace referencia al tratamiento de los precursores basados en Molibdeno ni tampoco al tratamiento con azufre o a la aplicación de los materiales desarrollados en procesos de

5 hidro craqueo en lecho disperso

La patente **US 7,410,928** la cual se relaciona con la preparación de un catalizador, en donde se mezclan metales del grupo VIB junto con una solución acuosa de amonio, en donde la mezcla se somete a un proceso de sulfuración mediante la

10 adición de un gas que contiene sulfuro de hidrógeno e hidrógeno. El pre acondicionamiento se lleva a cabo mezclando el catalizador con un hidrocarburo (VGO) e hidrógeno, para realizar una separación del agua mediante calentamiento antes de su ingreso a la reacción. El método de preparación de los catalizadores mencionados en esta patente no involucra el uso de sustancias

15 líquidas o sólidas para los procesos de sulfuración.

La patente **US 7,585,406** reporta la preparación de una solución acuosa de paramolibdato de amonio, la cual se mezcla con hidrocarburo pesado activo formándose así una suspensión útil en las reacciones. Esta patente no reivindica

20 la aplicación de esta solución así como tampoco un procedimiento para sulfuración/activación.

El documento **US 4,525,267** ilustra un proceso de hidro craqueo de residuos en lecho fluidizado para el cual se emplean catalizadores gastados extraídos del

25 reactor durante su operación y que se someten a un proceso de hidrotratamiento en el cual se solubilizan los residuos carbonáceos insolubles en tolueno que causan su desactivación en la unidad de hidro craqueo. Una vez este proceso de regeneración de los catalizadores se lleva a cabo, los materiales son recirculados en el proceso de hidro craqueo. El documento además enseña antecedentes de

30 diferentes métodos para regenerar catalizadores, los cuales comprenden operaciones tales como: lavado de los catalizadores desactivados con solventes y

tratamiento con azufre metálico. Respecto al proceso de lavado, se mencionan algunos inconvenientes de estos respecto a la remoción de impurezas del catalizador gastado. La invención actualmente propuesta se basa en catalizadores desactivados de hidrotratamiento e incluye en su etapa de regeneración de catalizadores una reducción de tamaño y un tratamiento con azufre mediante molienda húmeda. Adicionalmente propone una etapa adicional previa al proceso de hidrocrackeo en la que el catalizador desarrollado entra en contacto con la carga de reacción.

- 10 Por su parte, el documento **US 4,888,316** presenta un método de preparación de un catalizador de hidrotratamiento que consta de los siguientes pasos: a) molienda de un catalizador gastado de hidrotratamiento; b) mezclado del catalizador gastado con un material que contiene alúmina; c) conformado; preferiblemente por extrusión, de la mezcla del catalizador gastado molido y del material que contiene alúmina; y d) calcinación de los materiales preparados para la regeneración de la fracción del catalizador gastado empleada en la preparación. Los catalizadores así obtenidos se reciclan en el proceso de hidrotratamiento mismo. En contraste con lo expuesto en el documento citado, la aplicación del catalizador empleado en la presente invención es en procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, el cual no requiere una conformación por extrusión posterior a su reducción de tamaño así como tampoco la mezcla con alúmina.

- La patente **US 7,820,579** reporta un proceso para regenerar un catalizador de hidroprocesamiento. El proceso empieza con una reducción inicial de la concentración de residuos carbonáceos y continúa con una inmersión y envejecimiento del catalizador en una solución de un agente quelante. La etapa de envejecimiento se realiza hasta que la actividad del catalizador en hidroprocesamiento sea restaurada. El catalizador envejecido se somete a unas condiciones adecuadas para remover el solvente manteniendo la mayor cantidad de agente quelante. Por último, el catalizador seco es sometido a tratamiento con azufre con lo que se completa el proceso de regeneración.

Como se observa las patentes citadas se ocupan más de la regeneración y/o reutilización de los catalizadores de HDT para ser usados nuevamente en el proceso del cual provienen. La presente invención, sin embargo, aborda un camino mucho menos explorado y es el caso particular de darle un nuevo uso al catalizador gastado luego de un pretratamiento que potencie su desempeño ha sido poco explorado. Por sus características los catalizadores gastados de HDT serían una fuente potencial de precursores para catalizadores de hidrocrackeo de crudos pesados y extrapesados y/o sus fracciones en un proceso en lecho disperso.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA FIGURAS

La figura 1 muestra el diagrama de bloques simplificado del proceso de pretratamiento y activación integrado al proceso de hidrocrackeo (HCK) en lecho disperso, de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 enseña el proceso de HCK en lecho disperso modificado de acuerdo con la presente invención.

La figura 3 muestra los resultados comparativos que demuestran que el paso de activación con azufre elemental de acuerdo con el método de fabricación de la presente invención proporciona mayores rendimientos a hidrocarburos líquidos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención consiste en el diseño de un proceso de preparación de un catalizador para el proceso de HCK en lecho disperso de fracciones pesadas de crudo usando como precursores catalizadores gastados desecho de procesos de Hidrotratamiento (HDT) en lecho fijo. Además, en la presente invención también se describe un proceso de HCK en lecho disperso modificado para obtener el mejor desempeño posible del catalizador propuesto.

En la presente invención se describe cómo es posible obtener un catalizador a un costo moderado y con una actividad (conversión del residuo) que está, al mismo nivel que aquella obtenida mediante otros procesos de HCK en lecho disperso. Se señala que estos últimos usan precursores catalíticos de mayor costo ambiental y económico, como por ejemplo: compuestos órgano-metálicos sintetizados mediante rutas complejas que comprenden el uso extensivo de solventes adecuados y reactivos de alto valor agregado. En contra posición, el catalizador preparado por el proceso de acuerdo con la presente invención posee una actividad tal que, bajo las condiciones de proceso adecuadas, permite alcanzar conversiones de al menos 80%, por ejemplo, entre el 80% y 99% del fondo de vacío de un crudo extra-pesado colombiano sin una producción apreciable de coque. Aunque si se quiere trabajar a conversión parcial (50-80%), el catalizador y el nuevo proceso mejorado también pueden hacerlo. La figura 1 resume el ciclo del precursor de catalizador integrado al proceso de HCK en lecho disperso de un crudo extra-pesado para la producción de crudo sintético. Los detalles de las etapas del ciclo son:

- 1) En la etapa (1), el precursor del catalizador de este proceso está constituido por catalizadores sólidos gastados; estos son considerados material de desecho de los procesos de HDT en lecho fijo. Se pueden usar catalizadores de cualquier proceso de HDT, bien sea de HDT de combustibles como nafta (PIE-200°C) y diésel (200 - 370°C) o catalizadores de HDT de corrientes intermedias como gasóleos (370-525°C), residuos atmosféricos (370°C+) y residuos de vacío (525°C+) o fracciones de extracción líquido-líquido de estos residuos. Se entiende por catalizador gastado aquel que por alguna circunstancia ya no es útil en el proceso para el cual se diseñó y/o usó, bien sea porque su actividad se ha deteriorado a niveles en los cuales no es posible cumplir con la calidad de los productos del proceso de forma rentable dentro de las ventanas operativas de éste o porque, a causa de algún taponamiento no es posible hacer fluir la corriente a tratar y el catalizador

debe descargarse. En general, los catalizadores gastados de HDT conservan los mismos elementos del catalizador fresco usado en el proceso para el cual fueron diseñados más algunos contaminantes adsorbidos que vienen con la corriente que procesan o que se generan como subproductos durante la reacción que catalizan. Típicamente, un catalizador fresco de HDT en lecho fijo consta de al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica (entre los que se cuentan principalmente el Fe, Co y Ni) y/o al menos un metal del grupo VI (principalmente el Mo y el W) soportados en un material con relativamente alta área superficial (área superficial BET > 100 m²/g), por ejemplo entre 100 m²/g hasta 500 m²/g. El material usado como soporte puede ser un óxido como la alúmina, sílice, óxido de titanio o incluso óxidos mixtos de los anteriores elementos con estructura cristalina o amorfa, con áreas específicas mayores de 100 m²/g y generalmente mesoporosos. Uno de los principales compuestos contaminantes en los catalizadores gastados es el coque. Este se genera a partir de reacciones secundarias de condensación de compuestos aromáticos durante el proceso de HDT y por mecanismos ligados a la generación de especies carbonáceas altamente reactivas pero de baja relación H/C o radicalarias. Tales especies se depositan sobre la superficie del material catalítico formando cadenas de carbono que evolucionan desde una estructura amorfa a una cristalina tipo grafito. Aunque el coque es un contaminante común del catalizador gastado que disminuye la actividad en todos los procesos de HDT, su contenido está ligado al tipo de carga que fue procesada en el reactor y a la severidad de las condiciones de operación de la unidad correspondiente: en particular, la temperatura, presión y velocidad espacial empleadas. Otros agentes de desactivación de los catalizadores de HDT de lecho fijo son los metales contenidos en las corrientes de proceso. En particular, el Fe, el Ni y el V son agentes importantes puesto que están en mucha mayor concentración en la corriente de proceso. Así, estos metales están normalmente presentes en la superficie de los catalizadores desactivados de procesos de HDT de fracciones pesadas como gasóleos y residuos. Ya que la deposición de estos

metales sobre el catalizador no es controlada, estos tienden a bloquear los poros del catalizador que dan acceso a los metales activos originalmente depositados en el catalizador. En general, cualquier catalizador gastado de HDT contendrá un total de entre 5 y 30% de metales de transición totales (Ni, Co, Fe, Mo, W, V, etc.) sumando los metales de transición originalmente depositados durante la preparación del catalizador fresco y los metales de transición que se acumularon durante su tiempo de vida. En cuanto a la concentración de metales de transición individuales, dependiendo de la fracción del petróleo tratada en el proceso de HDT del cual proviene el catalizador, se tiene, por ejemplo, para metales de grupo VI un rango de concentración entre 3 y 25%, para metales de grupo VIII entre 1 y 20% y para el V entre 0 y 20%. Tanto los metales originalmente depositados en el catalizador fresco como los metales que se depositaron durante la vida útil del catalizador tienen algún nivel de actividad intrínseca en reacciones de hidrogenación

Por otro lado, la porosidad de los materiales catalíticos del proceso de HDT es determinante en relación a su desempeño en la unidad de proceso. En particular, debido a que controla el tránsito molecular de los reactivos y productos desde y hacia la corriente de fluido que atraviesa el reactor. Así mismo, la porosidad está asociada a la manera en que se dispersan las especies activas del catalizador sobre la superficie del material. La dispersión está ligada íntimamente al desempeño catalítico del material en la unidad de HDT. Generalmente, los catalizadores gastados de HDT conservan parte del área superficial BET (Brunaver-Emmett-Teller) del catalizador original, pero su volumen de poro específico y tamaño promedio de poro se reduce significativamente. Entonces, es preferible que los catalizadores gastados de HDT de lecho fijo a usar como precursores del catalizador para HCK obtenido por el proceso de la presente invención, hayan sido usados en procesos de HDT de fracciones del petróleo al menos tan pesada como el diésel, pero es mejor si provienen de procesos de HDT de gasóleos y aún mejor si provienen

de procesos de HDT de fracciones que contenían una porción de residuo de vacío.

- 2) En la etapa (2), una vez se tiene un lote de catalizador gastado de HDT **(1)**, éste se lava mediante una extracción líquido-líquido con un solvente aromático o polar **(4)**. El lavado se ejecuta para remover residuos de hidrocarburo impregnados en el catalizador gastado de HDT luego de ser descargado de las unidades industriales. El solvente debe ser afín con los hidrocarburos a limpiar, de tal manera que sea posible disolver hasta los compuestos más pesados del petróleo. Además, debe poder retirarse fácilmente por evaporación a temperaturas menores a 200°C. Entre los solventes a utilizar se cuentan compuestos aromáticos como tolueno y xilenos, otros compuestos polares como diclorometano y tetrahidrofurano y mezclas de los anteriores. El proceso de lavado con solvente consta de una primera etapa donde el hidrocarburo se pone en contacto con el solvente para que éste extraiga los restos de hidrocarburo que recubren el catalizador gastado y una segunda etapa donde se lleva a cabo la separación del catalizador gastado lavado **(5)** del efluente líquido que contiene el solvente contaminado con hidrocarburo **(6)**. La temperatura a la cual se da la extracción líquido-líquido está determinada por la temperatura de ebullición del solvente usado y el tiempo de contacto dependerá de la carga con que originalmente trabajaba el catalizador gastado. Luego que se retiran los restos de hidrocarburo, el catalizador gastado de HDT se somete a un proceso de reducción de tamaño para obtener tamaños de partícula de preferencia menores a 200 micrómetros, de preferencia entre 20 y 200 micras para el 90% de las partículas, aunque es mejor si se obtienen tamaños de partícula menores a 100 micrómetros, preferiblemente entre 20 y 100 micras y aún mejor, si son tamaños menores a 50 micrómetros por ejemplo entre 20 y 50 micras. La reducción de tamaño de partícula se puede llevar a cabo por cualquier método conocido de molienda y pulverización.

3) En la etapa (3), una vez se tiene un catalizador gastado limpio de restos de hidrocarburo y con el tamaño de partícula deseado **(7)** éste se somete a un proceso de secado y calcinación en flujo de aire durante el tiempo suficiente para eliminar los restos de material orgánico no eliminados en el paso anterior y el coque depositado durante su vida útil en el proceso de hidrotratamiento de fracciones del petróleo. El secado se debe llevar a cabo a una temperatura entre 70 y 125°C durante un periodo entre 1 horas y 20 horas en un flujo de aire **(9)** de entre 4 a 10 veces el volumen de catalizador a secar. La calcinación se debe realizar inmediatamente después del secado en presencia de un flujo de aire similar al del secado y a una temperatura entre 400 y 600°C durante un periodo entre 0.5 horas y 8 h. La combinación entre el paso anterior de reducción de tamaño y este paso de secado y calcinación garantiza la eliminación casi total del coque que se encuentra en la superficie del catalizador, dejando así al descubierto los metales de transición que son en realidad los sitios activos de la reacción. La eliminación del coque también ayuda a desbloquear una parte del sistema de poros del catalizador. Adicional a la eliminación del coque durante la calcinación, los metales de transición se oxidan en el ambiente con alto contenido de oxígeno. En este proceso de secado y calcinación se obtiene, por un lado, un precursor de catalizador regenerado libre de impurezas orgánicas **(8)** y adicionalmente, se produce una corriente con gases de combustión que deben ser tratados antes de enviarse a la atmósfera **(10)**. El catalizador de HDT gastado previamente lavado y calcinado **(8)** se pone en contacto con una fuente de azufre **(12)** para posteriormente ser llevado a un proceso de activación mediante reacciones de reducción/sulfuración de los metales de transición. En la presente invención se ensayaron diversas fuentes de azufre como por ejemplo compuestos azufrados, azufre elemental y métodos de activación. Se encontró que la mejor manera de realizar el proceso de activación, cuando se usan catalizadores gastados de HDT como precursores del catalizador final obtenido por el proceso de la invención, es utilizando como fuente de azufre, azufre elemental y poniéndolo en contacto

con el catalizador mediante un proceso de molienda húmeda, previo a la etapa de reducción/sulfuración a la temperatura de activación. Durante la molienda húmeda se usa como agente humectante, medio de reacción y medio dispersante un hidrocarburo con punto de ebullición inicial (PIE) superior a 340°C **(11)**. En este sentido, este hidrocarburo es preferiblemente un gasóleo pesado; ya sea proveniente de las unidades de destilación o de las unidades de craqueo catalítico o térmico o incluso del mismo proceso de HCK en lecho disperso de residuos de vacío o mezclas de los anteriores. La relación molar entre los metales activos y el azufre es crucial en este proceso y por lo tanto se debe controlar una relación molar S/metales de transición en un rango entre 3 y 7 veces la relación estequiométrica necesaria para formar el sulfuro del catalizador fresco. El exceso de azufre garantiza una completa reducción/sulfuración de los metales de transición, importantísima para la actividad de estos. Con la molienda húmeda se garantiza un contacto más íntimo entre el polvo de catalizador gastado previamente lavado y calcinado y el azufre elemental. Esto es fundamental para el éxito del proceso de activación subsiguiente. La relación o proporción en peso de la fracción tipo gasóleo que funciona como humectante y dispersante en el proceso de molienda húmeda al catalizador pulverizado se debe mantener en un rango de 2 a 10 veces. Una parte del gasóleo se adiciona para la molienda en sí y otra parte se adiciona para ayudar a dispersar y transportar mejor el catalizador pre-mezclado con azufre. La molienda húmeda se puede llevar a cabo en cualquier equipo que promueva el contacto íntimo entre el catalizador y el azufre y que al mismo tiempo disperse la mezcla en el gasóleo. Este equipo puede ser un molino de bolas, una extrusora, equipos similares o combinaciones de éstos.

- 4) En la etapa (4), se realiza la dispersión de la pre-mezcla del inciso anterior **(13)** en la carga a procesar en el proceso de HCK en lecho disperso **(14)**. Típicamente, en un proceso de HCK en lecho disperso se utiliza como carga un crudo pesado o extra-pesado completo y/o sus fracciones más pesadas

como los residuos atmosféricos y de vacío o alguna de las fracciones de un proceso de extracción líquido-líquido con hidrocarburos livianos. Estas son cargas con viscosidades elevadas, mayores a 300000 cP a 30°C y por ejemplo entre 5 API y 15 API lo que conduce a una mejor dispersión del catalizador en polvo comparada con aquella lograda en la fracción tipo gasóleo, por ejemplo. La relación de proporción entre el catalizador obtenido por el proceso de la invención y la carga está dada por el contenido de molibdeno del primero, y en general del total de metales de transición que contenga la carga. Sin embargo, se puede considerar la concentración del catalizador obtenido mediante el proceso de la invención desde un 0.5% hasta un 5% del peso de la carga total. El contenido de molibdeno y de metales de transición está en general ligado directamente a la acción inhibidora de la formación de coque que tiene el catalizador en presencia de una alta presión parcial de hidrógeno en un proceso de HCK en lecho disperso. En la presente invención se establece que se necesita una concentración de Mo entre 100 y 2000 ppm o una concentración total de metales de transición entre 500 y 10000 ppm en la mezcla final catalizador/gasóleo/carga de reacción. Las características de la carga a tratar como el contenido de carbón *Conradson*, el contenido de asfaltenos y el contenido de azufre son esenciales para determinar la concentración de metales de transición a usar. Una vez se obtiene una buena dispersión del precursor de catalizador pulverizado y el azufre elemental en la carga de reacción **(15)**, esta mezcla se envía al proceso de activación propiamente dicho.

- 5) En la etapa (5), la actividad del catalizador se ve beneficiada si, previo a pasar a la etapa de reacción de HCK en lecho disperso, éste se activa mediante su dispersión en un medio compuesto por VGO (vacumm gas oil) y la carga de reacción en presencia de hidrógeno. El azufre elemental como agente de sulfuración o fuente de azufre se pone en contacto con el catalizador previamente mediante una molienda húmeda tal y como se describe en el paso 5 **(16)**. Se estableció un intervalo de temperaturas de

activación entre 300 y 360°C, tiempos de residencia en el intervalo de 2 a 6 h y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50 a 300 litros normales/litro (LN/L). Esta etapa de activación del catalizador también se puede realizar entre las etapas 3 y 4 donde el catalizador sólo se ha dispersado en la fracción tipo gasóleo, de tal manera que se disminuye el tamaño del reactor en que se llevará a cabo este proceso. Sin embargo, en los resultados que apoyan la presente invención se muestra que la inhibición de formación de coque durante el proceso de HCK en lecho disperso es más efectiva si la activación del catalizador se hace luego de dispersarlo en una mezcla VGO y en la carga de reacción.

6) Para la etapa (6), luego de los pasos anteriores a la mezcla del alimento de reacción que contiene el catalizador adecuadamente activado y disperso se llevan a cabo los pasos normales de un proceso de HCK en lecho disperso con sus etapas de reacción, separación gas-líquido y destilación según corresponda al caso. Sin embargo, de acuerdo a lo descrito en el inciso anterior, para conseguir un mejor desempeño del catalizador en la inhibición de la formación de coque durante el proceso de HCK en lecho disperso se debe modificar el proceso convencional de HCK de lecho disperso Introduciendo en el proceso un reactor de activación al cual pasará la mezcla catalizador/carga/H₂ **(15)** previo a la etapa de reacción propiamente dicha. Este nuevo proceso de HCK en lecho disperso modificado consigue el máximo desempeño catalítico de los catalizadores obtenidos mediante el proceso de la invención y usa como precursores catalizadores gastados de HDT de lecho fijo como se presenta en la figura 2.

En general, el proceso modificado de HCK de acuerdo con la presente invención parte de un catalizador preparado usando como precursor catalizadores de HDT de lecho fijo desactivados de acuerdo a lo que se resume en la figura 1 y descrito en las etapas 1-6 de acuerdo con la invención. Una vez se tiene el precursor de catalizador y el azufre elemental (agente activante) dispersos en la carga **(15)**, a esta mezcla se adiciona H₂

(17) en una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50-300 LN/L. Luego, la nueva corriente de carga + catalizador + hidrógeno (16) se pasa por un horno (19) para elevar su temperatura hasta la temperatura de activación, la cual está entre 280°C a 380°C y luego esa mezcla caliente (18) va a un reactor de activación donde se mantiene el tiempo suficiente, entre 2h y 8 h, para sulfurar los metales de transición contenidos en el precursor de catalizador gastado. La corriente que sale del reactor de activación (21) se dirige entonces a un separador gas – líquido caliente, donde se separa el hidrógeno no consumido y los gases producidos (28) durante la activación de la carga que contiene el catalizador activado (29). A la corriente de carga con catalizador activado (29) se adiciona hidrógeno (23) a alta presión (70-170 bar 7MPa -17MPa) y esta mezcla (29) se lleva luego a un horno para incrementar su temperatura hasta un rango de 380 – 460 °C para llevar a cabo la reacción de hidrocraqueo en lecho disperso en dos columnas de reacción, donde se da el tiempo de residencia suficiente (entre 1 y 6 h) para lograr la conversión deseada de la carga. En términos de conversión de la fracción que ebulle a más de 525°C, se pueden alcanzar conversiones mayores al 90%. En caso de ser necesario, se puede adicionar más hidrógeno (51) a la carga en la corriente de salida del primer reactor (32). Los productos de la sección de reacción (33) son dirigidos luego a un separador gas – líquido operado a alta presión (1500-3000psi) y alta temperatura (280°C-400°C) donde salen por la parte inferior (35) los productos más pesados y por la parte superior los productos más livianos junto con la fracción gaseosa (34). El producto pesado luego es enviado a una torre de destilación al vacío donde se separa la fracción de fondo sin convertir, que de paso contiene el catalizador fabricado de acuerdo con la presente invención y el coque producido en la reacción (24), de la fracción que ebulle a temperaturas menores de 525°C.. El fondo de vacío no convertido se envía a una etapa de recuperación del catalizador donde el catalizador coquizado (25) se separa del fondo de vacío sin convertir (26 y 27). Por otro lado, los productos livianos de reacción junto con el gas (34) se mezclan con los

productos 525°C (-) que provienen de la torre de vacío **(36)** para formar una corriente **(37)** que va a un separador gas-líquido de baja presión (5 -100 psi) y baja temperatura (25°C-200°C) donde se separan los gases no condensables **(38)** de los productos líquidos **(39)**. El gas constituido principalmente por hidrógeno se envía a un tratamiento con amina donde se atrapa el H₂S generado en el proceso para así producir una corriente de hidrógeno que se recircula a la unidad **(46)**. Este reciclo se junta con una corriente de hidrógeno de alta pureza **(48)** cuya función es reponer el hidrógeno consumido durante las etapas de activación y reacción. Las dos corrientes se comprimen y se envían nuevamente al proceso **(50)**. Por su parte, el producto líquido del separador se envía a una torre de fraccionamiento donde se obtienen, en la medida de lo necesario, las siguientes fracciones: GLP **(40)**, nafta **(41)**, diésel **(42)** y gasóleo **(43)**

7) Para la etapa (7), como se observa en la figura 2, en caso que se necesite para mejorar la economía y/o la logística del proceso, el catalizador preparado mediante el proceso de la presente invención es lo suficientemente activo y resistente para ser reciclado al proceso luego de una etapa de filtración para separarlo del producto, volviendo a la etapa 1 del proceso de la presente invención. En la presente etapa de recuperación del catalizador, el fondo de la torre de vacío **(24)**; constituido principalmente por la fracción de fondo de vacío no convertida en la etapa de reacción, el catalizador y el coque producido se envían a procesos sucesivos de filtración y/o centrifugación a alta temperatura, por ejemplo 100 a 300°C, para separar el hidrocarburo de la fase sólida constituida por el catalizador con depósitos de coque. Este catalizador es susceptible de ser devuelto al proceso de preparación de catalizador en las etapas 1 a 6 donde se extraerá el hidrocarburo remanente y se quemará el coque y lo dejará listo para ser usado nuevamente en el proceso junto con un precursor fresco

Ventajas de la presente invención

El procedimiento de la presente invención conduce a un catalizador con una combinación única: posee una actividad similar a la de los mejores referentes del mercado a un costo ambiental y económico mucho menor, por utilizar como precursor un material desecho de difícil manejo ambiental. Si se aplica correctamente el procedimiento de lavado, calcinación y activación propuesto en la presente invención para recuperar la actividad del catalizador gastado, éste presenta las siguientes ventajas en comparación con los catalizadores convencionales:

- 10 - Si se compara el catalizador de la presente invención, con los de aquellas tecnologías que utilizan como precursores materiales de desecho y minerales de hierro, el catalizador de la presente invención es claramente más activo pues los metales activos contenidos en éste: Mo, Ni y V, tienen una mayor actividad intrínseca que el hierro. Por lo tanto, se reduce el material sólido que se adiciona al proceso a cantidades menores o iguales al 5%, las cuales son más manejables por los equipos rotativos y de intercambio de calor y reducen considerablemente la tendencia al ensuciamiento y las paradas de mantenimiento en los equipos principales.
- 15 - A nivel ambiental, el uso del catalizador gastado como precursor para el catalizador fabricado por el proceso de la presente invención, reduce la contaminación y permite aprovechar un catalizador gastado que estará enriquecido en metales activos: como Ni y V, y se permitirá su posible reciclo al proceso,
- 20 - Finalmente, es posible recuperar también los metales activos más fácilmente y separarlos de la fracción líquida.

EJEMPLOS

Descripción general del método de regeneración de los catalizadores y de las condiciones de operación del proceso de HCK en fase dispersa

Para este ejemplo, se tomó una cierta cantidad de una mezcla de catalizadores gastados de HDT de residuo tal cual se obtiene en la refinería después de descargar un reactor de la unidad por métodos convencionales. Este catalizador se lavó con tolueno en una relación 6:1 usando un montaje Soxhlet hasta que se

5 logró extraer todo el hidrocarburo remanente dentro de los poros del catalizador. En la tabla 1 se muestra la concentración de los principales metales de transición que se puede considerar constituyen la fase activa en el catalizador gastado después de retirar los restos de hidrocarburo por lavado con solvente. El catalizador lavado se maceró hasta que se consiguió pasar todo el catalizador por

10 una malla 200 mesh ($D_p < 74 \mu m$). Una vez lavado y macerado, y según se indique en cada ejemplo, 10g del catalizador se secaron bajo flujo ascendente y continuo de 100 ml/min de aire a 120°C durante 12 h y seguidamente se calcinaron a 500°C durante 4 h. La carga de reacción fue fondo de vacío (525°C+) de un crudo extra-pesado colombiano cuyas características principales se

15 muestran en la tabla 2. La carga de reacción junto con el catalizador disperso en VGO se introdujo en una autoclave, de acuerdo a los porcentajes que se encuentran en la tabla 3. El precursor de catalizador fue sometido a diversos procesos de activación los cuales se describen en cada ejemplo. La producción de coque se usó como indicativo de la actividad hidrogenante del catalizador, es

20 decir, a menor producción de coque se tiene mayor rendimiento a productos líquidos y por lo tanto mejor desempeño del catalizador en la reacción de HCK. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción para todas las pruebas, sin embargo también se hizo seguimiento a la conversión de fondo de vacío definida según la ecuación 1.

25

$\frac{\text{masa de fracción } 525^{\circ}\text{C} + \text{ en alimento} - \text{masa de fracción } 525^{\circ}\text{C} + \text{ en productos}}{\text{masa de fracción } 525^{\circ}\text{C} + \text{ en alimento}}$	(1)
---	-----

Tabla 1. Intervalos de concentración de metales de transición en el precursor de catalizador

Metal	% peso
-------	--------

Molibdeno	4-6
Níquel	5-8
Vanadio	5-8
Hierro	0.01-01
Total metales de transición	14.01-27.1

Tabla 2. Intervalos de valores de las propiedades de la carga de reacción

Gravedad API	1-10
Azufre, %peso	2-5
Insolubles en n-heptano, %peso	10-40
Residuo de carbón micro, %peso	20-60
Níquel, ppm	100-300
Vanadio, ppm	400-1600

Tabla 3. Condiciones de la carga de reacción

Catalizador, % peso de la carga	2
VGO, % peso de hidrocarburo	10
Fondo de vacío, %peso de hidrocarburo	90
Temperatura, °C	420
Presión, bar	138
tiempo de reacción, h	4

Ejemplo 1.

En este ejemplo se comparan 2 tratamientos de regeneración aplicados al catalizador gastado que se usa como precursor del catalizador en lecho disperso. Por un lado, se tiene un primer tratamiento donde el catalizador gastado de HDT se lavó y maceró como se describe en la parte experimental, pero no se calcinó. En un segundo tratamiento el catalizador se calcinó. Ambos catalizadores se activaron previamente a la reacción, in-situ, a 350°C durante 4 h en presencia de 103.4 bar (10.34 MPa) de hidrógeno y usando como fuente de azufre un compuesto azufrado 3% (dimetil disulfuro DMDS). Las reacciones con los tratamientos 1 y 2 se denominan cat-HDT(g)-DMDS y cat-HDT(g)-calc-DMDS, respectivamente. Se observa en la tabla 4 que cuando se calcina el catalizador, el rendimiento de sólidos obtenido disminuye con el consecuente incremento en el rendimiento a hidrocarburos líquidos al mismo nivel de conversión de fondo de vacío 525°C+.

Tabla 4. Resultados comparación de tratamiento de catalizador gastado sin calcinar y calcinado

Tratamiento	Rendimientos			conversión de fondo de vacío
	%Sólidos	Hidrocarburos Líquidos	Gases	
Cat-HDT(g)-DMDS	10.9	79.7	9.4	84.7
Cat-HDT(g)-calc-DMDS	8.9	81.7	9.4	85.5

Ejemplo 2.

En este ejemplo se comparan 5 tratamientos al catalizador gastado que se usa como precursor del catalizador en lecho disperso. En un primer tratamiento, el catalizador gastado de HDT una vez lavado, macerado y calcinado, se activa en presencia de DMDS previamente a la reacción, in-situ, a 350°C durante 4 h en presencia de 103.4 bar (10.34 MPa) de hidrógeno. En el segundo tratamiento, se usa butildisulfuro (BDS) como compuesto azufrado buscando un compuesto con mayor punto de ebullición. En los 3 últimos tratamientos se utiliza azufre elemental con la diferencia que en el caso 3 se adicionan el azufre y el catalizador por separado. En el caso 4 el azufre y el catalizador se mezclan mediante molienda seca. Y, en el caso 5 la mezcla se hace mediante molienda húmeda. En todos los casos se mantuvo una relación azufre – metales activos cinco veces mayor a aquella de la estequiometría propia entre el azufre y los metales totales de transición en los respectivos sulfuros. Se observa en la tabla 5 una influencia del compuesto azufrado usado en el rendimiento de sólidos obtenido. También se observa una mejora en el desempeño del catalizador cuando se realiza un mezclado previo del catalizador por molienda seca y molienda húmeda. La molienda húmeda permite además empezar a dispersar el catalizador y el azufre en el gasóleo, para luego facilitar su dispersión en la carga de reacción.

Tabla 5. Resultados comparación de tratamiento de catalizador gastado con diferentes compuestos azufrados.

Tratamiento	Rendimientos			conversión de fondo de vacío
	% Sólidos	Hidrocarburos Líquidos	Gases	
Cat-HDT(g)-calc-DMDS	8.9	81.7	9.4	85.5
Cat -HDT(g)-calc-BDS	7.5	83.1	9.3	83.4
Cat -HDT(g)-calc-S	7.1	82.9	10.0	92.2
Cat -HDT(g)-calc-S-seca	4.7	85.9	9.3	83.9
Cat -HDT(g)-calc-S-hum	4.2	88.5	7.3	85.7

Ejemplo 3.

En este ejemplo se comparan una primera reacción realizada con 1% de catalizador y con una temperatura de 425°C a diferencia de lo mencionado en la tabla 3. El catalizador se preparó de la manera enunciada en el ejemplo anterior involucrando una molienda húmeda con S para la activación del catalizador. La segunda reacción que se compara se realizó de la misma manera que la primera solo que se usó como precursor los productos sólidos obtenidos en la primera reacción previamente lavados y calcinados para eliminar el hidrocarburo remanente y el coque. En la tabla 6 se observan rendimientos similares de ambas reacciones, de lo que se puede concluir que es factible reciclar el catalizador gastado del mismo proceso de hidrocraqueo en slurry para disminuir la cantidad de precursor de catalizador que se necesita como reposición.

Tratamiento	Rendimientos			conversión de fondo de vacío
	%Sólidos	Hidrocarburos Líquidos	Gases	
cat-HDT(g)-calc-S-hum-1%	9.5	80.8	9.7	89.5
cat-HDT(g)-calc-S-hum-1%-reciclo	10.8	77.3	11.9	84.7