



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 677**

51 Int. Cl.:
C10G 65/12 (2006.01)
C10G 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02290433 .8**
96 Fecha de presentación : **22.02.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1312661**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2003**

54 Título: **Proceso de conversión de fracciones pesadas en petróleo que incluye un lecho en ebullición para producir destilados medios de bajo contenido en azufre.**

30 Prioridad: **12.11.2001 FR 01 14594**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73 Titular/es: **Institut Français du Pétrole
1 & 4 avenue du Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Gueret, Christophe;
Marion, Pierre;
Plain, Cécile;
Bonnardot, Jérôme;
Benazzi, Eric y
Martin, Olivier**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 677 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

Proceso de conversión de fracciones pesadas de petróleo que incluye un lecho en ebullición para producir destilados medios de bajo contenido de azufre.

La presente invención se refiere a un proceso y a una instalación para el tratamiento de cargas pesadas hidrocarbonadas que contienen impurezas azufradas. La presente invención se refiere a un proceso que permite convertir al menos en parte dicha carga de hidrocarburos, por ejemplo, un destilado al vacío obtenido por destilación directa de un petróleo crudo, gasóleo que responde a las especificaciones de azufre del 2005, es decir que tiene menos de 50 ppm de azufre, y un producto más pesado que puede usarse ventajosamente como carga para el craqueo catalítico (tal como el craqueo catalítico en lecho fluidizado).

El documento FR-A-2 791 354 describe un proceso de conversión de fracciones pesadas de petróleo que comprende una etapa de hidroconexión en lechos en ebullición y una etapa de hidrotratamiento.

Hasta el año 2000, el contenido de azufre autorizado en el diesel era de 350 ppm. Sin embargo, en el 2005 se alcanzan valores drásticamente más restrictivos puesto que este contenido máximo se reduce a 50 ppm.

Por lo tanto, el solicitante ha investigado un proceso que permite alcanzar este objetivo y al leer este, ha constatado que, el objetivo se ha superado con creces puesto que se han obtenido en general, cantidades inferiores a 20 ppm e incluso 10 ppm.

Más exactamente, la invención se refiere a un proceso de tratamiento de cargas de petróleo de las cuales al menos el 80% en peso hierve por encima de 340°C, y que contienen al menos el 0,05% en peso de azufre, para producir al menos un corte de gasóleo con un contenido de azufre como mucho de 50 ppm en peso, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

- a) hidroconversión en lecho en ebullición en presencia de un catalizador de hidroconversión que es al menos en parte amorfo y que funciona con una corriente ascendente de líquido y gas, a una temperatura de 300 -550°C, una presión de 2-35 MPa, una velocidad espacial horaria de $0,1 \text{ h}^{-1} - 10 \text{ h}^{-1}$ y en presencia de 50-5000 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de carga, siendo la conversión neta de productos que hierven por debajo de 360°C del 10-80% en peso,
- b) separación del efluente de un gas que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno formado en la etapa a) y una fracción más pesada que la del gasóleo, tras la cual dicho gas que contiene hidrógeno se recicla en la etapa a),
- c) hidrotratamiento, por contacto con al menos un catalizador, de al menos un corte destilado obtenido en la etapa b) y que incluye una fracción de gasoil, a una temperatura de 300-500 °C, una presión de 2-12 MPa, una velocidad espacial horaria de $0,1-10 \text{ h}^{-1}$ y en presencia de 200 5000 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de carga,
- d) separación de hidrógeno, gases y al menos un corte de gasoil con un contenido de azufre inferior a 50 ppm en peso, el hidrógeno separado al que se le añade el hidrógeno obtenido en la etapa b), se recomprime y después se recicla hacia la etapa a),

proceso en el que todo el hidrógeno de constitución necesario para el proceso se aporta a la etapa c).

Las cargas tratadas son pesadas, es decir, que el 80% en peso, hierve por debajo de 340 °C. Su punto de ebullición inicial se establece generalmente al menos en 340°C, con frecuencia al menos en 370°C incluso al menos 400°C. Muy ventajosamente el proceso permite tratar cargas que tienen una temperatura de ebullición final de al menos 450°C y puede incluso superar los 700°C. El contenido de azufre es de al menos 0,05 % en peso, con frecuencia de al menos 1% y muy frecuentemente de al menos 2%, incluso de al menos 2,5% en peso. En este proceso son muy convenientes cargas con un 3% de azufre o más.

Las cargas que pueden tratarse en el ámbito de la presente invención son destilados al vacío de destilación directa, destilados al vacío obtenidos de procesos de conversión, tales como, por ejemplo, los que provienen de la coquización, de una hidroconversión en lecho fijo (tal como los obtenidos de los procesos de tratamiento HYVAML® de pesados desarrollados por la firma solicitante) o de los procesos de hidrotratamiento de pesados en lecho en ebullición (como los obtenidos de los procesos H-OIL®), o también de aceites desasfaltados con disolvente (por ejemplo con propano, butano, o pentano) que provienen del desasfaltado de residuos de destilación directa al vacío, o de residuos obtenidos de los procesos HYVAHL® y H-OIL. Las cargas también pueden estar formadas por mezclas de estas diversas fracciones. Igualmente pueden contener cortes de gasoil y gasóleos pesados que provienen del craqueo catalítico que generalmente tienen un intervalo de destilación de aproximadamente 150°C a aproximadamente 370°C. También pueden contener extractos aromáticos y parafinas obtenidas en el ámbito de la fabricación de aceites lubricantes. De acuerdo con la presente invención, las cargas que se tratan son, preferentemente, destilados al vacío, cargas tipo DAO, es decir que contienen metales y/o asfaltenos y por ejemplo más de 10 ppm de metales y más de 1000 ppm de asfaltenos.

Etapa a) de hidroconversión en la que la carga descrita a continuación se trata en un reactor en lecho en ebullición.

Dicha carga hidrocarbonada se trata en una sección de tratamiento en presencia de hidrógeno, comprendiendo

dicha sección al menos un reactor trifásico que contiene al menos un catalizador de hidroconversión, cuyo sustrato mineral es, al menos en parte, amorfo, en lecho en ebullición, funcionando con una corriente ascendente de líquido y gas, comprendiendo al menos dicho reactor, un medio de extracción del catalizador fuera de dicho reactor situado cerca de la parte inferior del reactor y al menos un medio de sustrato del catalizador limpio en dicho reactor situado cerca de la parte superior de dicho reactor.

Habitualmente, se trabaja a una presión absoluta de 2 a 35 MPa, con frecuencia de 4 a 20 MPa y más frecuentemente de 6 a 20 MPa a una temperatura de aproximadamente 300 a aproximadamente 550 °C y con frecuencia de aproximadamente 350 a aproximadamente 470 °C. La velocidad espacial horaria (VVH) con respecto al volumen del catalizador y a la presión parcial de hidrógeno son factores importantes que se seleccionan en función de las características del producto a tratar y de la conversión deseada. Más a menudo la VVH con respecto al volumen del catalizador se sitúa en un intervalo que varía de aproximadamente $0,1 \text{ h}^{-1}$ a aproximadamente 10 h^{-1} y preferentemente aproximadamente de $0,5 \text{ h}^{-1}$ a aproximadamente 5 h^{-1} . La cantidad de hidrógeno mezclado en la carga es habitualmente de aproximadamente 50 a aproximadamente 5000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida y generalmente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500 Nm³/m³ y preferentemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 Nm³/m³.

La conversión de la carga en fracciones más ligeras que 360°C habitualmente está comprendida entre el 10-80% en peso, la mayoría de las veces entre 25-60%.

Puede usarse un catalizador granular clásico de hidroconversión, que comprende, sobre un sustrato amorfo, al menos un metal o un compuesto de metal que tenga una función hidrodeshidrogenante. Este catalizador puede ser un catalizador que comprenda metales del grupo VIII, por ejemplo níquel y/o cobalto, la mayoría de las veces, en asociación con al menos un metal del grupo VIB, por ejemplo molibdeno y/o tungsteno. Por ejemplo, puede usarse un catalizador que comprenda del 0,5 al 10% en peso de níquel, y preferentemente del 1 al 5% en peso de níquel (expresado en óxido de níquel NiO) y del 1 al 30% en peso de molibdeno, preferentemente del 5 al 20% en peso de molibdeno (expresado en óxido de molibdeno MoO₃) sobre un sustrato mineral amorfo. Este sustrato se seleccionará, por ejemplo, del grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesio, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Este sustrato también puede incluir otros compuestos y, por ejemplo, óxidos seleccionados del grupo formado por óxido de boro, circonita, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. La mayoría de las veces se usa un sustrato de alúmina y con mucha frecuencia un sustrato de alúmina dopada con fósforo y eventualmente con boro. La concentración de anhídrido fosfórico P₂O₅ es habitualmente inferior a aproximadamente el 20% en peso, y la mayoría de las veces, inferior a aproximadamente el 10% en peso. Esta concentración de P₂O₅ es habitualmente de al menos un 0,001% en peso. La concentración de trióxido de boro B₂O₃ es habitualmente de aproximadamente 0 a aproximadamente el 10% en peso. La alúmina usada es habitualmente una alúmina γ o η . Este catalizador está más frecuentemente en forma de extruido. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VI y VIII es con frecuencia de aproximadamente 5 a aproximadamente el 40 % en peso y en general de aproximadamente 7 al 30 % en peso y la relación ponderal expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VI sobre metal (o metales) del grupo VIII es en general de aproximadamente 20 a aproximadamente 1 y la mayoría de las veces de aproximadamente 10 a aproximadamente 2.

El catalizador usado se sustituye en parte por un catalizador limpio por extracción en la parte inferior del reactor e introducción del catalizador limpio o nuevo en la parte superior del reactor a intervalos de tiempo regulares, es decir, por ejemplo, de manera intermitente o de manera casi continua. Se puede, por ejemplo, introducir un catalizador limpio todos los días. La tasa de sustitución de un catalizador usado por catalizador limpio puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 kg a aproximadamente 10 kilogramos por metro cúbico de carga. Esta extracción y sustitución se realizan usando dispositivos que permiten el funcionamiento continuo de esta etapa de hidroconversión. La unidad comprende habitualmente una bomba de recirculación que permite mantener el catalizador en lecho en ebullición por reciclaje continuo de al menos una parte del líquido extraído de la etapa a) y reinyectado en la parte inferior de la zona de la etapa a). También es posible enviar el catalizador usado extraído del reactor a una zona de regeneración en la que se elimine el carbono y el azufre que contiene y después reenviar este catalizador regenerado a la etapa b) de hidroconversión.

Etapa b) en la cual dicho efluente hidroconvertido se somete, al menos en parte, y preferentemente en su totalidad, a una o más separaciones.

El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido, y particularmente, recuperar el hidrógeno y lo esencial del sulfuro de hidrógeno H₂S formado en la etapa a), y después obtener un efluente líquido libre de H₂S disuelto.

Durante la separación del H₂S del líquido, puede separarse una parte de nafta. Esta parte se estabiliza entonces (retirada de H₂S).

El efluente líquido sin H₂S y eventualmente adicionado de nafta estabilizada se destila para obtener al menos un corte destilado que incluya una fracción de gasóleo, y al menos una fracción más pesada que el gasóleo.

El corte destilado puede ser un corte de gasóleo o un corte de gasóleo mezclado con nafta. Este alimenta la etapa

c).

5 La fracción líquida más pesada que la fracción de tipo gasóleo puede eventualmente enviarse a un proceso de craqueo catalítico en el que ventajosamente se trata en condiciones que permitan producir una fracción gaseosa, una fracción de gasolina, una fracción de gasóleo y una fracción más pesada que la fracción de gasóleo, a menudo denominada por los expertos en la materia, fracción de lodo (slurry).

10 En otros casos, esta fracción líquida más pesada que la fracción de gasóleo puede usarse como fuel industrial de bajo contenido de azufre o como carga de craqueo térmico.

10 Cuando la nafta no se envía a la mezcla con el gasóleo en la etapa c), se destila. La fracción de nafta obtenida ventajosamente puede separarse en gasolina pesada que, preferentemente, será una carga para un proceso de transformación, y en gasolina ligera que, preferentemente, se someterá a un proceso de isomerización de parafinas.

15 A la salida de la etapa b), el corte de gasóleo presenta la mayoría de las veces un contenido de azufre comprendido entre 100 y 500 ppm en peso y el corte de gasolina presenta, la mayoría de las veces, un contenido de azufre que comprende como mucho por 200 ppm en peso. El corte de gasóleo no responde por tanto a las especificaciones del 2005 en materia de azufre. Las otras características del gasóleo son también de un nivel bajo; por ejemplo, el cetano es del orden de 45 y el contenido en aromáticos es superior al 20% en peso.

20 En la destilación, las condiciones generalmente se seleccionan de manera que el punto de ebullición inicial de la fracción pesada sea de aproximadamente 340°C a aproximadamente 400°C y preferentemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 380°C y por ejemplo aproximadamente 360°C.

25 Para la nafta, el punto final de ebullición está comprendido entre aproximadamente 120°C y 180°C.

El gasóleo se sitúa entre la nafta y la fracción pesada.

30 Los puntos de corte indicados en el presente documento, son indicativos pero la empresa explotadora seleccionará el punto de corte en función de la calidad y de la cantidad de los productos deseados, como así se practica en general.

35 **Etapas c)** en la que al menos una parte, y preferentemente la totalidad del corte destilado se somete a un hidrot ratamiento para reducir el contenido de azufre por debajo de 50 ppm en peso, y la mayoría de las veces por debajo de 10 ppm.

40 A dicho corte destilado, es posible añadir un corte producido en el exterior del proceso de acuerdo con la invención, y que normalmente no puede incorporarse directamente al "pool" de gasóleo. Esta fracción de hidrocarburos puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo formado por los LCO (Light cycle oil que provienen del craqueo catalítico en lecho fluidizado).

45 Habitualmente se trabaja a una presión absoluta de aproximadamente 2 a 12 MPa, con frecuencia de aproximadamente 2 a 10 MPa y la mayoría de las veces de aproximadamente 4 a 9 MPa; también es posible trabajar a una presión de 3 a MPa. La temperatura en esta etapa es habitualmente de aproximadamente 300 a aproximadamente 500°C, con frecuencia de aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C y con mucha frecuencia de aproximadamente 350 a aproximadamente 420°C. Esta temperatura se ajusta habitualmente en función del nivel de hidrodesulfuración y/o de saturación de aromáticos deseado y debe ser compatible con la duración del ciclo buscado. La velocidad espacial horaria (VVH) y la presión parcial de hidrógeno se seleccionan en función de las características del producto a tratar y de la conversión deseada. La mayoría de las veces la VVH se sitúa en un intervalo que varía de aproximadamente 0.1 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹ y preferentemente 0, h⁻¹ -5 h⁻¹ y ventajosamente de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 2 h⁻¹.

50 La cantidad total de hidrógeno mezclado en la carga es habitualmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 5 000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida y la mayoría de las veces de aproximadamente 250 a 2000 Nm³/m³ y preferentemente de aproximadamente 300 a 1500 Nm³/m³.

60 Se trabaja incluso útilmente con una presión parcial reducida del hidrógeno sulfurado compatible con la estabilidad de los catalizadores sulfurados. En el caso preferido de la presente invención, la presión parcial del hidrógeno sulfurado es preferentemente inferior a 0,05 MPa, preferentemente a 0,03 MPa, o aún mejor inferior a 0,01 MPa.

65 En la zona de hidrodesulfuración, el catalizador ideal debe tener un fuerte poder hidrogenante para realizar un refinado profundo de los productos y obtener una reducción importante de azufre. En el caso preferido de realización, la zona de hidrot ratamiento funciona a una temperatura relativamente baja lo que va en el sentido de una hidrogenación profunda y por tanto de una mejora en el contenido en aromáticos del producto y de su cetano, y de una limitación de la coquización. Si en la zona de hidrot ratamiento se usa, de manera simultánea o sucesiva, un solo catalizador o varios diferentes, no se saldrá del ámbito de la presente invención. Habitualmente esta etapa se

efectúa industrialmente en uno o más reactores con uno o más lechos catalíticos y en corriente descendente de líquido.

5 En la zona de hidrot ratamiento se usa al menos un catalizador de hidrot ratamiento de lecho fijo que comprende una función hidrodeshidrogenante y un sustrato amorfo. Se usará, preferentemente, un catalizador cuyo sustrato se seleccione, por ejemplo, del grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesio, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte también puede incluir otros compuestos y, por ejemplo, óxidos seleccionados del grupo formado por óxido de boro, circonita, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. La mayoría de las veces se usa un sustrato de alúmina y mejor aún de alúmina η o γ .

10

La función hidrogenante está garantizada al menos por un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB.

15 En un caso ventajoso, la cantidad total de óxidos de metales de los grupos VI y VIII es, con frecuencia, de aproximadamente 5 a aproximadamente el 40 % en peso y en general de aproximadamente 7 al 30 % en peso y la relación ponderal expresada en óxido metálico entre metal (metales) del grupo VI sobre metal (o metales) del grupo VIII es, en general, de aproximadamente 20 a aproximadamente 1, y la mayoría de las veces, de aproximadamente 10 a aproximadamente 2.

20 El catalizador ideal debe tener un fuerte poder hidrogenante para realizar un refinado profundo de los productos y obtener una reducción importante de azufre. Este catalizador puede ser un catalizador que comprenda metales del grupo VIII, por ejemplo, níquel y/o cobalto, la mayoría de las veces en asociación con al menos un metal del grupo VIB, por ejemplo, molibdeno y/o tungsteno. Preferentemente, se usará un catalizador a base de NiMo. Para los gasóleos difíciles de hidrot ratar y para niveles muy altos de hidrodeshidrosulfuración, los expertos en la materia saben que la desulfuración de un catalizador a base de NiMo es superior a la de un catalizador CoMo ya que el primero, presenta una función hidrogenante más importante que la del segundo. Se puede, por ejemplo, emplear un catalizador que comprenda del 0,5 al 10 % en peso de níquel y preferentemente del 1 al 5 % en peso de níquel (expresado en óxido de níquel NiO) y del 1 al 30 % en peso de molibdeno y preferentemente del 5 al 20 % en peso de molibdeno (expresado en óxido molibdeno (MoO₃) sobre un sustrato mineral amorfo.

25

30 El catalizador también puede contener un elemento tal como fósforo y/o boro. Este elemento puede haberse introducido en la matriz o haberse depositado sobre el sustrato. También puede depositarse silicio sobre el soporte, sólo o con el fósforo y/o el boro.

35 La concentración de dicho elemento es habitualmente inferior a aproximadamente el 20% en peso (calculado en óxido) y la mayoría de las veces inferior a aproximadamente el 10 % en peso y es, habitualmente, de al menos el 0,001 % en peso. La concentración de trióxido de boro B₂O₃ es habitualmente de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 % en peso.

40 Los catalizadores preferidos contienen silicio depositado sobre un sustrato (tal como alúmina), eventualmente también con P y/o B depositados, y que también contienen al menos un metal del GVIII (Ni, Co) y al menos un metal del GVIB (W, Mo).

45 En el proceso de acuerdo con la invención, las gasolinas y los gasóleos obtenidos del proceso de conversión, como por ejemplo la hidroconversión, son muy refractarios al hidrot ratamiento si se comparan con los gasóleos obtenidos directamente de la destilación atmosférica de los crudos.

50 Para obtener contenidos de azufre muy bajos, el punto crítico es la conversión de especies más refractarias, particularmente los dibenzotiofenos di y tri- alquilados o más para los cuales el acceso del átomo de azufre al catalizador está limitado por los grupos alquilo. Para esta familia de compuestos, la vía de hidrogenación de un ciclo aromático antes de la desulfuración por rotura del enlace Csp³-S es más rápida que la desulfuración directa por rotura del enlace Csp²-S.

55 Los gasóleos de conversión precisan por lo tanto, condiciones operativas muy rigurosas para alcanzar las especificaciones futuras de azufre. Si se desea hidrot ratar estos gasóleos de conversión en condiciones operativas que permitan mantener las inversiones moderadas con una duración de ciclo del catalizador de hidrot ratamiento razonable, es necesaria una optimización de la integración de los equipos del proceso.

60 Los autores de la presente invención han descubierto que es posible obtener gasóleos de buena calidad, minimizando al mismo tiempo las inversiones, maximizando la presión parcial de hidrógeno en la segunda etapa.

Para realizar esto, de acuerdo con la invención, en la etapa c) de hidrot ratamiento se introduce hidrógeno de constitución.

65 Preferentemente, la cantidad de hidrógeno de constitución introducido en esta etapa c), es superior al consumo químico de hidrógeno necesario para obtener los rendimientos establecidos en las condiciones operativas establecidas para esta etapa c).

Esto significa que esta cantidad es superior a la necesaria para el nivel de hidrogenación buscado de los compuestos hidrogenables.

5 Si se realiza un balance de materia hidrogenada entre la entrada correspondiente a la carga hidrocarbonada y la salida correspondiente a los efluentes líquidos y gaseosos, exceptuando el hidrógeno separado, la cantidad de hidrógeno de constitución es al menos igual a la diferencia del balance de la materia, la diferencia encontrada que corresponde aproximadamente al consumo químico de hidrógeno.

10 Un medio apropiado para medir el contenido de hidrógeno en la carga o el efluente líquido es la medida RMN-¹H. Para el efluente gaseoso, conviene realizar análisis cromatográfico.

15 Todo el hidrógeno de constitución necesario para el proceso se introduce en la etapa c). Por consiguiente, la cantidad aportada tendrá también en cuenta el consumo químico de hidrógeno en la etapa a) para llevar el hidrógeno necesario para la hidrogenación buscada también en la etapa a).

De esta forma, en los procesos, el hidrógeno de constitución se introduce:

- únicamente al nivel de la etapa c).

20 Otra consecuencia es que es posible optimizar la reposición de hidrógeno en la etapa c) de acuerdo con el nivel refractario de los gasóleos a tratar.

25 La invención permite así mejorar sensiblemente los rendimientos del catalizador de hidrotratamiento y en particular la hidrodesulfuración para condiciones de temperatura y de presión totales proporcionadas y que corresponden a valores industrialmente practicables. En efecto, la invención permite maximizar la presión parcial de hidrógeno, cuyo rendimiento, en la etapa c), a la vez que mantiene una presión total de las etapas a) y c) (y por lo tanto su coste en inversión) es casi idéntico.

30 De esta forma puede disminuirse del gasóleo un contenido residual de azufre del orden del 30% con respecto a un proceso en el que todo el hidrógeno de constitución aportado en la etapa a) o bien el hidrógeno de constitución aportado en la etapa c) fuera exactamente igual al consumo químico de hidrógeno en la etapa c).

35 Para las cargas de la etapa a) muy azufradas (que tienen, por ejemplo, al menos el 1% en peso de azufre, o al menos el 2 %) que producen gasóleos de conversión refractarios y azufrados, ha sido posible obtener destilados medios de buena calidad, en particular con un contenido bajo de azufre, particularmente en condiciones de presión relativamente bajas y de esta forma limitar el coste de las inversiones necesarias.

Etapa d) de separación final sobre una parte al menos, y preferentemente, todo el efluente hidrotratado obtenido de la etapa c).

40 El hidrógeno que se separa del efluente contiene pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno y habitualmente no necesita tratamiento.

El sulfuro de hidrógeno también se separa del efluente líquido y de esta forma se obtiene un gasóleo a lo sumo con 50 ppm en peso de azufre, y la mayoría de las veces con menos de 10 ppm en peso de azufre.

En general, también se obtiene nafta.

45 **Tratamiento y reciclado del hidrógeno**

50 El gas que contiene el hidrógeno que se separó en la etapa b) se trata, si fuera necesario, al menos en parte para reducir su contenido de H₂S (preferentemente por lavado con al menos una amina) antes de reciclarlo en la etapa a) y eventualmente en la etapa c).

55 El gas de reciclaje contiene, preferentemente, una cantidad H₂S superior al 0% y hasta el 1% en mol. Ventajosamente esta cantidad es de al menos 15 ppm, preferentemente de al menos el 0,1 %, incluso de al menos el 0,2 % en mol.

De esta forma, por ejemplo, al menos una parte de la fracción gaseosa puede enviarse a una sección de lavado con aminas donde se retira todo el H₂S; la otra parte puede volver a pasar por la sección de lavado con aminas y enviarse directamente a reciclado tras su compresión.

60 La presencia de H₂S es útil para mantener los catalizadores en estado sulfurado en las etapas a) y c) pero un exceso de H₂S podría reducir la hidrodesulfuración.

Al hidrógeno obtenido de la etapa b) eventualmente purificado, se le añade el hidrógeno separado en la etapa d). La mezcla vuelve a comprimirse y después se recicla hacia la etapa a) y eventualmente hacia la etapa c).

65 En efecto, el reciclado hacia la etapa c) puede no ser necesario, ya que todo el hidrógeno de constitución se

introduce en la etapa c).

Ventajosamente, el hidrógeno de reciclado, puede introducirse con la carga que entra en la etapa a) y/o en forma de "quench" (extintor) entre los lechos de los catalizadores.

5 El gasóleo obtenido presenta un contenido de azufre inferior a 50 ppm en peso, generalmente inferior a 20 ppm, y la mayoría de las veces inferior a 10 ppm. Por otra parte, el cetano ha mejorado de 1 a 12 puntos, generalmente de 1 a 7, o incluso de 1 a 5 puntos con respecto al gasóleo que entra en hidrot ratamiento. Su cantidad total de aromáticos también se ha reducido en al menos un 10 %, la reducción puede llegar incluso hasta el 90%. La cantidad de poliaromáticos en el gasóleo final es a lo sumo del 11 % en peso,.

Instalación

15 La invención también se refiere a una instalación de tratamiento de cargas de petróleo en la que al menos un 80 % en peso hierve por encima de 340°C y que contiene al menos el 0,05 % de azufre que comprende:

20 a) una zona (I) de hidroconversión en lecho en ebullición del catalizador de hidroconversión y provisto de un conducto (1) para la introducción de la carga a tratar, de un conducto (2) para la salida del efluente hidroconvertido, de al menos un conducto (31) para la extracción del catalizador y de al menos un conducto (32) para la reposición del catalizador limpio, así como de un conducto (29) para la introducción del hidrógeno, funcionando dicha zona con una corriente ascendente de carga y gas

25 b) una zona (II) de separación que incluye al menos un separador (3) (6) para separar el gas rico en hidrógeno por el conducto (4), para separar en el conducto (7) el sulfuro de hidrógeno y obtener en el conducto (8) una fracción líquida, y que también incluye una columna de destilación (9) para separar al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo en el conducto (11) y una fracción pesada en el conducto (10),

30 c) una zona (III) de hidrot ratamiento que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrot ratamiento para tratar una fracción de gasóleo obtenida al final de la etapa b), provista de un conducto (30) para la introducción de la totalidad del hidrógeno de constitución y de un conducto (12) para la salida del efluente hidrot ratado,

35 d) una zona (IV) de separación que incluye al menos un separador (13) (16) para separar el hidrógeno por el conducto (14), para separar en el conducto (17) el sulfuro de hidrógeno y por el conducto (18) un gasóleo que tiene un contenido de azufre inferior a 50 ppm,

40 la instalación comprende una zona (25) de tratamiento para disminuir el contenido de H₂S del gas que contiene el hidrógeno del conducto (4), un compresor (27) que recomprime el gas obtenido en la zona (25) y el hidrógeno conducido por el conducto (14), y un conducto (29) de reciclado del hidrógeno en la zona (I).

A partir de la figura 1 que ilustra un modo de realización preferido de la invención, la instalación se entenderá mejor.

45 La carga a tratar (tal y como se ha definido anteriormente) entra por un conducto (1) en una zona (I) de hidroconversión en lecho en ebullición de un catalizador de hidroconversión. El efluente obtenido en el conducto (2) se envía a la zona (II) de separación.

La zona (I) también comprende al menos un conducto (31) para la extracción del catalizador y al menos un conducto (32) para reponer el catalizador limpio.

50 El efluente pasa primero en un separador (3) que separa por un lado un gas que contiene hidrógeno (fase gaseosa) en el conducto (4) y por otro lado un efluente líquido en el conducto (5). Puede usarse un separador caliente seguido de un separador frío (preferido) o únicamente un separador frío.

Una parte del efluente líquido obtenido puede, ventajosamente, extraerse para reciclarse por el conducto (33) en la parte inferior del lecho en ebullición de la etapa a) para mantener el catalizador en lecho en ebullición.

55 El efluente líquido se envía a un separador (6), y que es, preferentemente, un extractor al vapor, para separar el sulfuro del efluente hidrocarbonado. Al mismo tiempo, al menos una parte de la fracción nafta puede separarse con el sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno con dicha nafta sale por el conducto (7) mientras que el efluente hidrocarbonado se obtiene en el conducto (8).

A continuación, el efluente hidrocarbonado pasa a una columna de destilación (9) y se separa al menos un corte de destilado que incluye una fracción de gasóleo y que vuelve a encontrarse en el conducto (11), también se separa una fracción más pesada que el gasóleo y que vuelve a encontrarse en el conducto (10).

60 En general la nafta separada al nivel del separador (6) se estabiliza (se elimina el H₂S). En una disposición ventajosa, la nafta estabilizada se inyecta en el efluente que entra en la columna (9).

A nivel de la columna (9), la nafta puede separarse en un conducto complementario no representado en la figura 1.

65 De acuerdo con la figura 1, la columna (9) separa una fracción de gasóleo mezclada con la nafta en el conducto (11). La fracción de conducto (10) se envía ventajosamente a la zona (V) de craqueo catalítico.

La nafta obtenida por separado, adicionada eventualmente con la nafta separada en la zona (IV) se separa

ventajosamente en gasolina pesada y ligera, enviándose la gasolina pesada a una zona de transformación y la gasolina ligera a una zona donde se realiza la isomerización de las parafinas.

5 En la figura 1, se ha esquematizado, en líneas discontinuas, la zona (II) de separación formada por los separadores (3) (6) y la columna (9).

10 El corte de destilado a continuación se envía (sólo o eventualmente adicionado con un corte de nafta y/o de gasóleo exterior al proceso) a una zona (III) de hidrotratamiento provista al menos de un catalizador de hidrotratamiento de lecho fijo.

15 El efluente hidrotratado obtenido sale por el conducto (12) para enviarse a la zona (IV) de separación esquematizada con líneas discontinuas en la figura 1.

Esta comprende aquí un separador (13), preferentemente un separador frío, donde se separa una fase gaseosa que sale por el conducto (14) y una fase líquida que sale por el conducto (15).

20 La fase líquida se envía a un separador (16) preferentemente a un extractor, para eliminar el sulfuro de hidrógeno que sale por el conducto (17), la mayoría de las veces mezclado con nafta. Se extraerá una fracción de gasóleo por el conducto (18), fracción que cumple las especificaciones sobre el azufre, es decir, que tiene menos de 50 ppm en peso de azufre y generalmente menos de 10 ppm. A continuación, la mezcla H₂S -nafta se trata eventualmente para recuperar la fracción nafta purificada.

25 El proceso y la instalación de acuerdo con la invención también comprenden, ventajosamente, un circuito de reciclaje del hidrógeno para las 2 zonas (I) y (II) y que se describe a continuación a partir de la figura 1.

El gas que contiene el hidrógeno (fase gaseosa del conducto (4) separada en la zona (II)) se trata para reducir su contenido de azufre y para eliminar eventualmente los compuestos hidrocarbonados que hayan podido pasar durante la separación.

30 Ventajosamente y de acuerdo con la figura 1, la fase gaseosa de conducto (4) se envía a un aerorrefrigerante (19) tras haberse lavado con el agua inyectada por el conducto (20) y en parte condensada por una fracción hidrocarbonada enviada por la línea (21). El efluente del aerorrefrigerante se envía a una zona (22) de separación donde se separan el agua que se extrae por el conducto (23), una fracción hidrocarbonada por el conducto (21) y una fase gaseosa por el conducto (24).

35 Una parte de la fracción hidrocarbonada del conducto (21) se envía a la zona (II) de separación, y ventajosamente al conducto(5).

40 En el presente documento se ha descrito un modo de realización particular para separar los compuestos hidrocarbonados producidos, cualquier otro modo conocido por el experto en la materia sirve.

La fase gaseosa obtenida en el conducto (24) liberada de compuestos hidrocarbonados se envía, si fuera necesario, a una unidad (25) de tratamiento para reducir el contenido de azufre.

45 Ventajosamente, se trata de un tratamiento con al menos una amina.

En algunos casos, es suficiente tratar solo una parte de la fase gaseosa. En otros casos, deberá tratarse la totalidad, como se ilustra en la figura 1, en la que una parte de la fase gaseosa en el conducto (26) no pasa a la unidad (25).

50 De esta manera el gas que contiene el hidrógeno eventualmente purificado se re-comprime entonces en el compresor (27).

Antes de la compresión, se añade el hidrógeno separado en el conducto (14).

55 La mezcla comprimida se recicla entonces en parte hacia la zona (III) de hidrotratamiento (Etapa c) y en parte hacia la zona (I) de hidroconversión (etapa a) por los conductos (28) y (29), respectivamente.

60 En la figura 1, se muestra que el hidrógeno de reciclaje se introduce a la entrada de las zonas de reacción con la carga líquida. También puede introducirse una parte del hidrógeno entre los lechos catalíticos para controlar la temperatura de entrada del lecho ("quenched").

En la figura 1, todo el hidrógeno de constitución se introduce por el conducto (30) a nivel de la zona (II).

65 Como se muestra en la figura 1, un modo preferido para llevar el hidrógeno a la zona (III) consiste en proporcionar un conducto para el reciclaje y un conducto para la reposición.

La invención descrita de esta manera presenta numerosas ventajas. Además de las ya descritas, puede observarse

que, en el modo de realización preferido, en el que las presiones son idénticas para las etapas a) y c), debido al sistema único de re-circulación de los gases, está permitido usar un solo compresor de reciclado para las dos zonas de reacción reduciendo de esta forma aún más las inversiones.

5 Al funcionar la invención con presiones moderadas, se reducen las inversiones.

Por otra parte, se produce una carga de muy buena calidad para el craqueo catalítico (bajo contenido de azufre y nitrógeno, enriquecimiento moderado de hidrógeno).

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de tratamiento de cargas de petróleo en el que al menos el 80% en peso hierve por encima de 340°C, y que contiene al menos el 0,05 % en peso de azufre, para producir al menos un corte de gasoil con un contenido de azufre a lo sumo de 50 ppm en peso, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
- 10 a) hidroconversión en lecho en ebullición en presencia de un catalizador de hidroconversión que es al menos en parte amorfo y que funciona con una corriente ascendente de líquido y gas, a una temperatura de 300 -550°C, una presión de 2-35 MPa, una velocidad espacial horaria de $0,1 \text{ h}^{-1} - 10 \text{ h}^{-1}$ y en presencia de 50-5000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga, siendo la conversión neta de productos que hierven por debajo de 360°C del 10-80% en peso,
- 15 b) separación del efluente de un gas que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno formado en la etapa a) y una fracción más pesada que la del gasóleo, tras la cual dicho gas que contiene hidrógeno se recicla en la etapa a), c) hidrotatamiento, por contacto con al menos un catalizador, de al menos un corte destilado obtenido en la etapa b) y que incluye una fracción de gasoil, a una temperatura de 300-500°C, una presión de 2-12 MPa, una velocidad espacial horaria de $0,1-10 \text{ h}^{-1}$ y en presencia de 200 5000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga,
- 20 d) separación de hidrógeno, gases y al menos un corte de gasoil con un contenido de azufre inferior a 50 ppm en peso, el hidrógeno separado al que se le añade el hidrógeno obtenido en la etapa b), se recomprime y después se recicla hacia la etapa a),
- proceso en el que todo el hidrógeno de constitución necesario para el proceso se aporta a la etapa c).
- 25 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la cantidad de hidrogeno complementario introducido en la etapa c) es superior al consumo químico de hidrógeno necesario para obtener los rendimientos establecidos en las condiciones operativas establecidas para la etapa c).
- 30 3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que dicha fracción pesada se envía a un proceso de craqueo catalítico.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la presión parcial de H₂S a la salida de la etapa c) es inferior a 0,05 MPa.
- 35 5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que en la etapa b) la nafta también se separa y una fracción de gasoil pasa a la etapa c).
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que a la etapa c) pasa una fracción de gasóleo mezclada con nafta.
- 40 7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que al menos una parte del gas que contiene el hidrógeno separado en la etapa b) se trata para reducir su contenido de sulfuro de hidrogeno y después se recicla hacia la etapa a), conteniendo el gas de reciclaje a lo sumo el 1% en mol de sulfuro de hidrógeno.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el tratamiento es un lavado con al menos una amina.
- 45 9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8 en el que el hidrógeno también se recicla en la etapa c).
10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que las fracciones separadas en las etapas b) y d) se separan en gasolina pesada y ligera, enviándose la gasolina pesada para transformarse y la gasolina ligera para la isomerización de las parafinas.
- 50 11. Instalación de tratamiento de cargas de petróleo de las cuales al menos el 80% en peso hierve por encima de 340°C y que contiene al menos el 0,05% de azufre, que comprende:
- 55 a) Una zona (I) de hidroconversión en lecho fluidizado en ebullición de un catalizador de hidroconversión y provista de un conducto (1) para la introducción de la carga a tratar, un conducto (2) para la salida del efluente hidroconvertido, al menos un conducto (31) para la extracción de catalizador y al menos un conducto (32) para la reposición de catalizador limpio, así como un conducto (29) para la introducción de hidrógeno, funcionando dicha zona con una corriente ascendente de carga y gas,
- 60 b) una zona (II) de separación que incluye al menos un separador (3) (6) para separar el gas rico en hidrógeno por el conducto (4), para separar en el conducto (7) el sulfuro de hidrógeno y obtener en el conducto (8) una fracción líquida, y que también incluye una columna de destilación (9) para separar al menos un corte destilado que incluye una fracción de gasóleo en el conducto (11) y una fracción pesada en el conducto (10),
- 65 c) una zona (III) de hidrotatamiento que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrotatamiento para tratar una fracción de gasóleo obtenida al final de la etapa b), provista de un conducto (30) para introducir todo el hidrógeno de constitución y un conducto (12) para la salida del efluente hidrotatado,
- d) una zona (IV) de separación que incluye al menos un separador (13) (16) para separar el hidrógeno por el

conducto (14), para separar el sulfuro de hidrógeno en el conducto (17) y para mediante el conducto (18) un gasóleo que tiene un contenido de azufre inferior a 50 ppm,

5 comprendiendo la instalación una zona de tratamiento (25) para reducir el contenido de H₂S del gas que contiene hidrógeno del conducto (4), un compresor (27) que recomprime el gas obtenido de la zona (25) y el hidrógeno llevado por el conducto (14), y un conducto (29) de reciclaje del hidrógeno en la zona (I).

10 12. Instalación de acuerdo con la reivindicación 11, que también comprende una zona (V) de craqueo catalítico en la que dicha fracción pesada se envía por el conducto (10).

15 13. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 ó 12 en la que la zona (II) comprende un separador gas/líquido (3) para separar un gas que contiene hidrógeno por el conducto (4), después un separador (6) que admite el efluente obtenido del separador (3) para separar el sulfuro de hidrógeno y nafta por el conducto (7) y para obtener una fracción líquida en el conducto (8), comprendiendo también dicha zona (II) una columna (9) de destilación para separar por el conducto (11) un corte de nafta - gasóleo y por el conducto (10) una fracción más pesada que el gasóleo y estando el conducto (10) conectado a una zona (V) de craqueo catalítico.

20 14. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 en la que la zona (II) comprende un separador gas/líquido (3) para separar un gas que contiene hidrógeno por el conducto (4), después un separador (6) que admite el afluente obtenido del separador (3) para separar el sulfuro de hidrógeno y nafta por el conducto (7) y para obtener una fracción líquida en el conducto (8), sobre el conducto (7) se coloca un estabilizador para retirar el sulfuro de hidrógeno, enviando la nafta purificada por el conducto (8), comprendiendo también dicha zona (II) una columna (8) de destilación para separar la nafta, una fracción más pesada que el gasóleo por el conducto (10), y un corte de gasóleo por el conducto (11), estando el conducto (10) conectado a la zona (V) de craqueo catalítico.

25 15. Instalación de acuerdo con la reivindicación 11 también provista de un conducto (28) de reciclaje del hidrógeno en la zona (III).

