

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 747**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02290432 .0**  
96 Fecha de presentación: **22.02.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1310544**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE CONVERSIÓN DE FRACCIONES PESADAS DE PETRÓLEO PARA PRODUCIR UNA CARGA DE CRAQUEO CATALÍTICO Y UNOS DESTILADOS MEDIOS CON BAJO CONTENIDO EN AZUFRE.**

30 Prioridad:  
**09.11.2001 FR 0114531**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.01.2012**

73 Titular/es:  
**INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE  
1 & 4 AVENUE DE BOIS PREAU  
95852 RUEIL-MALMAISON CEDEX, FR**

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

**ES 2 372 747 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 conversión de fracciones pesadas de petróleo para producir una carga de craqueo catalítico y unos destilados medios con bajo contenido en azufre

5

**Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento y a una instalación para el tratamiento de las cargas pesadas hidrocarbonadas que contienen impurezas azufradas. Se refiere a un procedimiento que permite convertir al menos en parte una carga de hidrocarburos de este tipo, por ejemplo un destilado de vacío obtenido mediante destilación directa de un petróleo bruto, en gasóleo que cumple con las especificaciones de 2005 en azufre, es decir que tiene menos de 50 ppm de azufre, y en un producto más pesado que se puede utilizar de manera ventajosa como carga para el craqueo catalítico (como el craqueo catalítico en lecho fluido).

10

El documento FR-A-2791354 describe un procedimiento de conversión de fracciones pesadas de petróleo que comprende una etapa de hidroconversión en lechos burbujeantes y una etapa de hidrotratamiento.

15

Hasta el 2000, el contenido en azufre autorizado en el diesel era de 350 ppm. Pero se llegaron a unos valores mucho más restrictivos en 2005 ya que este contenido máximo se va a reducir a 50 ppm.

20

El solicitante ha investigado, por lo tanto, un procedimiento que permita alcanzar este objetivo. Al hacerlo, ha comprobado que el objetivo se ha cumplido ampliamente puesto que se han obtenido de manera general unos contenidos inferiores a 20 ppm e incluso a 10 ppm.

25

De manera más precisa, la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de cargas de petróleo de las que al menos un 80 % en peso hierve por encima de 340 °C, y que contienen al menos un 0,05 % en peso de azufre, para producir al menos una fracción de gasóleo con un contenido en azufre de cómo máximo 50 ppm en peso, dicho procedimiento comprendiendo las etapas siguientes:

30

a) hidro craqueo suave en lecho fijo en presencia de al menos un catalizador a una temperatura de entre 330-500 °C, a una presión de al menos 2 MPa e inferior a 12 MPa, a una velocidad espacial por hora de entre 0,1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de entre 100-5.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga, la conversión neta en productos que hierven por debajo de 360 °C siendo de entre un 10-50 % en peso;

35

b) separación a partir del efluente de un gas que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno formado en la etapa a) y de una fracción más pesada que el gasóleo, al término de la cual dicho gas que contiene hidrógeno se recicla hacia la etapa a);

40

c) hidrotratamiento, por contacto con al menos un catalizador, de al menos una fracción de destilado obtenida en la etapa b) y que incluye una fracción de gasóleo, a una temperatura de entre 300-500 °C, a una presión de entre 2-12 MPa, a una velocidad espacial por hora de entre 0,1-10 h<sup>-1</sup> y en presencia de entre 200-5.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga;

45

d) separación del hidrógeno, de los gases y de al menos una fracción de gasóleo con un contenido en azufre inferior a 50 ppm en peso, el hidrógeno separado añadido al hidrógeno resultante de la etapa b) se vuelve a comprimir, y a continuación se recicla hacia la etapa a), procedimiento en el que la totalidad del hidrógeno de apoyo que necesita el procedimiento se conduce a la etapa c).

50

Las cargas tratadas son pesadas, es decir que un 80 % en peso hierve por encima de 340 °C. Su punto de ebullición inicial se establece de manera general en al menos 340 °C, a menudo en al menos 370 °C e incluso en al menos 400 °C. De manera muy ventajosa el procedimiento permite tratar unas cargas que tienen una temperatura final de ebullición de al menos 450 °C y que puede incluso superar los 650 °C.

55

El contenido en azufre es de al menos un 0,05 % en peso, a menudo de al menos un 1 %, y muy a menudo de al menos un 2 %, e incluso de al menos un 2,5 % en peso. Las cargas con un 3 % de azufre o más son adecuadas para este procedimiento.

60

Las cargas que se pueden tratar en el marco de la presente invención son los destilados de vacío de destilación directa, los destilados de vacío resultantes de un procedimiento de conversión como, por ejemplo, los que proceden de una coquización, de una hidroconversión en lecho fijo (como los que se obtienen de los procedimientos HYVAHL® de tratamiento de las fracciones pesadas que ha actualizado la solicitante) o de unos procedimientos de hidrotratamiento de las fracciones pesadas en lecho burbujeante (como los que se obtienen de los procedimientos H-OIL®), o incluso los aceites desasfaltados con disolvente (por ejemplo, con propano, con butano o con pentano) que proceden del desasfaltado de residuos de vacío de destilación directa, o de residuos resultantes de los procedimientos HYVAHL® y H-OIL®. Las cargas también pueden estar formadas por una mezcla de estas diferentes fracciones. También pueden contener fracciones de gasóleos y gasóleos pesados procedentes del craqueo catalítico que presentan en general un intervalo de destilación de alrededor de 150 °C a alrededor de 370 °C. También pueden contener extractos aromáticos y parafinas que se obtienen en el marco de la fabricación de aceites lubricantes. De acuerdo con la presente invención, las cargas que se tratan son de preferencia destilados de vacío.

65

**Etapa a)** - La carga como la que se ha descrito en párrafos anteriores se trata en la etapa a) mediante hidrocraqueo suave.

5 De manera habitual se opera bajo una presión absoluta de entre 2 y 12 MPa, a menudo de entre 2 y 10 MPa y en la mayoría de los casos de entre 4 y 9 MPa o de entre 3 y 7 MPa a una temperatura de alrededor de 300 a alrededor de 500 °C y a menudo de alrededor de 350 a alrededor de 450 °C. La velocidad espacial por hora (VVH) y la presión parcial de hidrógeno se seleccionan en función de las características del producto que hay que tratar y de la conversión deseada. En la mayoría de los casos la VVH se sitúa en una gama que va de alrededor de 0,1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> y de preferencia de alrededor de 0,2 h<sup>-1</sup> a alrededor de 5 h<sup>-1</sup>. La cantidad total de hidrógeno mezclado con la carga (Consumo químico H<sub>2</sub> + reciclaje) y que entra, por lo tanto, en la zona en la que se realiza la etapa a) es de manera habitual de alrededor de 100 a alrededor de 5.000 metros cúbicos en condiciones normales (Nm<sup>3</sup>) por metro cúbico (m<sup>3</sup>) de carga líquida y en la mayoría de los casos de alrededor de 100 a alrededor de 2.000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, por lo general esta es de al menos 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y de preferencia de alrededor de 200 a alrededor de 1.500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

15 La conversión neta en productos que hierven por debajo de 360 °C es de manera general de entre un 10 % y un 50 % en peso, de manera ventajosa de entre un 15 y un 45 %.

20 La presión parcial de H<sub>2</sub>S al término de la etapa a) es de manera general de entre 0,1-0,4 MPa, de manera ventajosa esta se mantiene entre 0,15-0,3 MPa y de preferencia entre 0,15-0,25 MPa para mejorar la hidrodesulfuración.

Se puede utilizar un catalizador clásico de hidroconversión que comprende, sobre un soporte amorfo, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidro-deshidrogenante.

25 Este catalizador puede ser un catalizador que comprende unos metales del grupo VIII dentro del catalizador, por ejemplo níquel y/o cobalto en la mayoría de los casos en asociación con al menos un metal del grupo VIB, por ejemplo molibdeno y/o tungsteno. Se puede emplear, por ejemplo, un catalizador que comprende de un 0,5 a un 10 % en peso de níquel y de preferencia de un 1 a un 5 % en peso de níquel (expresado en óxido de níquel NiO) y de un 1 a un 30 % en peso de molibdeno, de preferencia de un 5 a un 20 % en peso de molibdeno (expresado en óxido de molibdeno MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral amorfo.

35 El contenido total en óxidos de metales de los grupos VI y VIII en el catalizador es a menudo de alrededor de un 5 a alrededor de un 40 % en peso y, en general, de alrededor de un 7 a un 30 % en peso, y de manera ventajosa la relación ponderal expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VI y metal (o metales) del grupo VIII es en general de alrededor de 20 a alrededor de 1, y en la mayoría de los casos de alrededor de 10 a alrededor de 2.

40 El soporte se seleccionará, por ejemplo, dentro del grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílice-alúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte también puede contener otros compuestos y, por ejemplo, unos óxidos seleccionados dentro del grupo formado por el óxido de boro, el zirconio, el óxido de titanio y el anhídrido fosfórico. En la mayoría de los casos se utiliza un soporte de alúmina, y preferiblemente alúmina  $\alpha$  o  $\gamma$ .

45 El catalizador también puede contener un elemento como el fósforo y/o el boro. Este elemento puede haberse introducido dentro de la matriz o de preferencia haberse depositado sobre el soporte. También se puede depositar silicio sobre el soporte, solo o con el fósforo y/o el boro. Se prefieren los catalizadores que contienen sílice depositado sobre un soporte (como la alúmina) eventualmente con P y/o B depositados igualmente y que contienen también al menos un metal del grupo VIII Ni, Co y al menos un metal del grupo VIB (Mo, W). La concentración de dicho elemento es de manera habitual inferior a alrededor de un 20 % en peso (calculado en óxido) y en la mayoría de los casos inferior a alrededor de un 10 % y es de manera habitual de al menos un 0,001 % en peso. La concentración en dióxido de boro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de manera habitual de alrededor de un 0 a alrededor de un 10 % en peso.

Otro catalizador comprende al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB y una sílice-alúmina.

55 Otro tipo de catalizador que se puede utilizar es un catalizador que contiene al menos una matriz, al menos una zeolita Y y al menos un metal hidro-deshidrogenante. Las matrices, metales, elementos adicionales que se han descrito con anterioridad también pueden formar parte de la composición de este catalizador.

60 En las solicitudes de patentes WO-00/71641, EP-911077 así como en los documentos US-4 738 940 y 4 738 941 se describen de manera ventajosa unas zeolitas Y.

El hidrocraqueo suave (etapa a)) se realiza con al menos un lecho fijo de al menos un catalizador y se produce un efluente hidrocraqueado.

65

**Etapa b)** en la que dicho efluente hidrocraqueado se ve sometido al menos en parte, y de preferencia en su totalidad, a una o varias separaciones.

5 La finalidad de esta etapa es separar los gases del líquido y, en particular, recuperar el hidrógeno y lo esencial del sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S formado en la etapa a), y a continuación obtener un efluente líquido exento de H<sub>2</sub>S disuelto.

10 Durante la separación del H<sub>2</sub>S del líquido, se puede separar una parte de nafta. Esta parte entonces se estabiliza (eliminación del H<sub>2</sub>S).

El efluente líquido desprovisto de H<sub>2</sub>S y al que eventualmente se le agrega nafta estabilizada se destila para obtener al menos una fracción de destilado que incluye una fracción de gasóleo, y al menos una fracción más pesada que el gasóleo.

15 La fracción de destilado puede ser una fracción de gasóleo o una fracción de gasóleo mezclada con nafta. Esta alimenta a la etapa c).

20 La fracción líquida más pesada que la fracción de tipo gasóleo se puede enviar eventualmente a un procedimiento de craqueo catalítico en el que esta se trata de manera ventajosa en unas condiciones que permiten producir una fracción de gas, una fracción de gasolina, una fracción de gasóleo y una fracción más pesada que la fracción de gasóleo a menudo denominada por el experto en la materia fracción *slurry*.

25 En otros casos, esta fracción líquida más pesada que la fracción de gasóleo se puede utilizar como fuel industrial de bajo contenido en azufre o como carga para craqueo térmico.

30 Cuando la nafta no se envía a la mezcla con el gasóleo en la etapa c), se destila. La fracción de nafta que se obtiene se puede separar de manera ventajosa en gasolina pesada, que será de preferencia una carga para un procedimiento de reformado, y en gasolina ligera que se verá sometida, de preferencia, a un procedimiento de isomerización de las parafinas.

35 Al término de la etapa b), la fracción de gasóleo presenta en la mayoría de los casos un contenido en azufre comprendido entre 100 y 500 ppm en peso, y la fracción de gasolina presenta en la mayoría de los casos un contenido en azufre comprendido como máximo en 200 ppm en peso. La fracción de gasóleo no cumple, por lo tanto, con las especificaciones de 2005 en azufre. Las otras características del gasóleo también se encuentran en un bajo nivel; por ejemplo, el cetano es del orden de 45 y el contenido en aromáticos es superior a un 20 % en peso.

40 En la destilación las condiciones se seleccionan de manera general de tal modo que el punto de ebullición inicial de la fracción pesada sea de alrededor de 340 °C a alrededor de 400 °C, y de preferencia de alrededor de 350 °C a alrededor de 380 °C, y por ejemplo de alrededor de 360 °C.

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

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

45 Los puntos de ebullición de fracción que se han dado aquí son indicativos, pero el operario seleccionará el punto de ebullición de la fracción en función de la calidad y de la cantidad de los productos deseados, tal y como se realiza de manera general.

50 **Etapa c)** en la que al menos una parte, y de preferencia la totalidad de la fracción de destilado experimenta un hidrotatamiento con el fin de reducir el contenido en azufre por debajo de 50 ppm en peso, y en la mayoría de los casos por debajo de 10 ppm.

55 A dicha fracción de destilado, se le puede añadir una fracción producida de forma externa al procedimiento de acuerdo con la invención, y que normalmente no se puede incorporar directamente a la mezcla de gasóleo. Esta fracción de hidrocarburos se puede seleccionar, por ejemplo, dentro del grupo formado por los LCO (*Light cycle oil* procedente de craqueo catalítico en lecho fluidificado).

60 De manera habitual se opera bajo una presión absoluta de alrededor de 2 a 12 MPa, a menudo de alrededor de 2 a 10 MPa y en la mayoría de los casos de 4 a 9 MPa; también se puede trabajar a una presión de entre 3 y 7 MPa. La temperatura en esta etapa es de manera habitual de alrededor de 300 a alrededor de 500 °C, a menudo de alrededor de 300 °C a alrededor de 450 °C y en la mayoría de los casos de alrededor de 350 a alrededor de 420 °C. Esta temperatura se ajusta de manera habitual en función del nivel deseado de hidrosulfuración y/o de saturación de los aromáticos y debe ser compatible con la duración de ciclo buscada. La velocidad espacial por hora (VVH) y la presión parcial de hidrógeno se seleccionan en función de las características del producto que hay que tratar y de la conversión deseada.

65

En la mayoría de los casos la VVH se sitúa en una gama que va desde alrededor de  $0,1 \text{ h}^{-1}$  a alrededor de  $10 \text{ h}^{-1}$  y de preferencia de  $0,1 \text{ h}^{-1}$  a  $5 \text{ h}^{-1}$ , y de manera ventajosa de alrededor de  $0,2 \text{ h}^{-1}$  a alrededor de  $2 \text{ h}^{-1}$ .

5 La cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga es de manera habitual de alrededor de 200 a alrededor de 5.000 metros cúbicos en condiciones normales ( $\text{Nm}^3$ ) por metro cúbico ( $\text{m}^3$ ) de carga líquida y en la mayoría de los casos de alrededor de 250 a  $2.000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , y de preferencia de alrededor de 300 a  $1.500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ .

10 Se opera asimismo de manera útil con una presión parcial del hidrógeno sulfurado reducida, compatible con la estabilidad de los catalizadores sulfurados. En el caso preferente de la presente invención, la presión parcial del hidrógeno sulfurado es de preferencia inferior a 0,05 MPa, de preferencia de 0,03 MPa, y mejor aun de 0,01 MPa.

15 En la zona de hidrodesulfuración, el catalizador ideal debe tener un elevado poder hidrogenante de tal modo que realice un refinado profundo de los productos y que obtenga una reducción importante del azufre. En el caso preferente de realización, la zona de hidrotatamiento opera a una temperatura relativamente baja lo que favorece una hidrogenación profunda y, por lo tanto, una mejora del contenido en aromáticos del producto y de su cetano, y de una limitación de la coquización. No se saldrá del marco de la presente invención al utilizar en la zona de hidrotatamiento de manera simultánea o de manera sucesiva un único catalizador o varios catalizadores diferentes. De manera habitual en esta etapa se realiza en la industria en uno o varios reactores con uno o varios lechos catalíticos y con corriente descendente del líquido.

20 En la zona de hidrotatamiento se utiliza al menos un lecho fijo de catalizador de hidrotatamiento que comprende una función hidro-deshidrogenante y un soporte amorfo. Se utilizará de preferencia un catalizador cuyo soporte se selecciona, por ejemplo, dentro del grupo formado por la alúmina, la sílice, las sílice-alúminas, la magnesia, las arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte también puede contener otros compuestos y, por ejemplo, óxidos seleccionados dentro del grupo formado por el óxido de boro, el zirconio, el óxido de titanio y el anhídrido fosfórico. Se utiliza en la mayoría de los casos un soporte de alúmina y aun mejor de alúmina n o y.

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

30 En un caso ventajoso, el contenido total en óxidos de metales de los grupos VI y VIII es a menudo de alrededor de un 5 a alrededor de un 40 % en peso y en general de alrededor de un 7 a un 30 % en peso, y la relación ponderal expresada en óxido metálico entre metal (metales) del grupo VI y metal (metales) del grupo VIII es en general de alrededor de 20 a alrededor de 1 y en la mayoría de los casos de alrededor de 10 a alrededor de 2.

35 El catalizador ideal debe tener un alto poder hidrogenante de tal modo que realice un refinado profundo de los productos y que obtenga una reducción importante del azufre. Este catalizador puede ser un catalizador que comprende unos metales del grupo VIII, por ejemplo níquel y/o cobalto en la mayoría de los casos en asociación con al menos un metal del grupo VIB, por ejemplo molibdeno y/o tungsteno. Se utilizará de preferencia un catalizador a base de NiMo. Para los gasóleos difíciles de hidrotatar y para tasas muy elevadas de hidrodesulfuración, el experto en la materia sabe que la desulfuración de un catalizador a base de NiMo es superior a la de un catalizador CoMo ya que el primero muestra una función hidrogenante más elevada que el segundo. Se puede emplear, por ejemplo, un catalizador que comprende de un 0,5 a un 10 % en peso de níquel y de preferencia de un 1 a un 5 % en peso de níquel (expresado en óxido de níquel NiO) y de un 1 a un 30 % en peso de molibdeno y de preferencia de un 5 a un 20 % en peso de molibdeno (expresado en óxido de molibdeno  $\text{MoO}_3$ ) sobre un soporte mineral amorfo.

45 El catalizador también puede contener un elemento como el fósforo y/o el boro. Este elemento se puede haber introducido dentro de la matriz o haberse depositado sobre el soporte. También se puede depositar silicio sobre el soporte, solo o con el fósforo y/o el boro.

50 La concentración de dicho elemento es de manera habitual inferior a alrededor de un 20 % en peso (calculado en óxido) y en la mayoría de los casos inferior a alrededor de un 10 % en peso, y es de manera habitual de al menos un 0,001 % en peso. La concentración en trióxido de boro  $\text{B}_2\text{O}_3$  es de manera habitual de alrededor de un 0 a alrededor de un 10 % en peso.

55 Los catalizadores preferentes contienen silicio depositados sobre un soporte (como la alúmina), eventualmente con P y/o B también depositados, y que contienen también al menos un metal del grupo VIII (Ni, Co) y de al menos un metal del grupo VIB (W, Mo).

60 En el procedimiento de acuerdo con la invención, las gasolinas y los gasóleos resultantes del procedimiento de conversión, como por ejemplo el hidro craqueo suave, son muy refractarios al hidrotatamiento si se les compara con los gasóleos que se obtienen directamente de la destilación atmosférica de los crudos.

65 Para obtener unos contenidos en azufre muy bajos, el punto crítico es la conversión de las especies más refractarias, en particular los dibenzotiofenos di y trialquilados o más para los que el acceso del átomo de azufre al catalizador está limitado por los grupos alquilo. Para esta familia de compuestos, el proceso de la hidrogenación de un ciclo aromático antes de la desulfuración mediante ruptura del enlace Csp<sup>3</sup>-S es más rápido que la desulfuración

directa mediante ruptura del enlace Csp<sup>2</sup>-S.

Los gasóleos de conversión necesitan, por lo tanto, unas condiciones operativas muy estrictas para cumplir con las futuras especificaciones en azufre. Si se quieren hidrotrear estos gasóleos de conversión en unas condiciones operativas que permitan mantener unas inversiones moderadas con una duración de ciclo razonable del catalizador de hidrotreamiento, es necesaria una optimización de la integración de los equipos del procedimiento.

Hemos descubierto que se pueden obtener gasóleos de buena calidad al mismo tiempo que se minimiza la inversión por medio de la maximización de la presión parcial de hidrógeno en la segunda etapa.

Para ello, de acuerdo con la invención, se introduce hidrógeno de apoyo en la etapa c) de hidrotreamiento.

De preferencia, la cantidad de hidrógeno de apoyo que se introduce 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 que se necesita para el nivel buscado de hidrogenación de los compuestos hidrogenables.

Si se realiza un balance del elemento hidrógeno entre la entrada que corresponde a la carga hidrocarbonada y la salida que corresponde a los efluentes líquido y gaseoso, a excepción del hidrógeno separado, la cantidad de hidrógeno de apoyo es al menos igual a la diferencia del balance de materia, la diferencia encontrada corresponde aproximadamente al consumo químico de hidrógeno.

Un medio apropiado para la medición del contenido en hidrógeno dentro de la carga o del efluente líquido es la medición RMN-<sup>1</sup>H. Para el efluente gaseoso, resulta adecuado el análisis cromatográfico.

La totalidad del hidrógeno de apoyo que necesita el procedimiento se introduce en la etapa c).

A partir de ese momento, la cantidad conducida tendrá en cuenta también el consumo químico de hidrógeno en la etapa a) de tal modo que conduzca el hidrógeno necesario también para la hidrogenación buscada en la etapa a).

De este modo, en el procedimiento, el hidrógeno de apoyo se introduce:

- al nivel de la etapa c) únicamente.

Otra consecuencia es que se puede optimizar el suplemento de hidrógeno en la etapa c) de acuerdo con el nivel refractario de los gasóleos que hay que tratar.

La invención permite de este modo mejorar de manera sensible los rendimientos del catalizador de hidrotreamiento y en particular la hidrosulfuración para unas condiciones de temperatura y de presión total dadas y que corresponden a unos valores viables en la industria.

En efecto, permite maximizar la presión parcial de hidrógeno, por lo tanto el rendimiento, en la etapa c), manteniendo al mismo tiempo una presión total de las etapas a) y c) (y, por lo tanto, el gasto en inversión) casi idéntica.

Para las cargas de la etapa a) muy azufradas (por ejemplo que tienen al menos un 1 % en peso de azufre, o al menos un 2 %) que producen unos gasóleos de conversión refractarios y azufrados, de este modo es posible obtener unos destilados medios de buena calidad en particular con un bajo contenido en azufre en unas condiciones en particular de presión relativamente bajas y de este modo limitar el coste de la inversión necesaria.

**Etapa d) de separación final** en una parte al menos, y de preferencia en la totalidad del efluente hidrotreado resultante de la etapa c).

El hidrógeno se separa del efluente. Este contiene pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno y de manera habitual no necesita tratamiento.

El sulfuro de hidrógeno también se separa del efluente líquido y de este modo se obtiene un gasóleo con, como máximo, 50 ppm en peso de azufre, y en la mayoría de los casos con menos de 10 ppm en peso de azufre.

En general también se obtiene nafta.

#### Tratamiento y reciclaje del hidrógeno

El gas que contiene el hidrógeno que se ha separado en la etapa b), si fuera necesario, se trata al menos en parte

para reducir su contenido en H<sub>2</sub>S (de preferencia mediante lavado con al menos una amina) antes de reciclarlo en la etapa a) y eventualmente en la etapa c).

5 El gas de reciclaje contiene, de preferencia, una cantidad H<sub>2</sub>S superior a un 0 % y hasta un 1 % en moles. De manera ventajosa esta cantidad es al menos de 15 ppm, de preferencia de al menos un 0,1 % e incluso de al menos un 0,2 % en moles.

10 De este modo, por ejemplo, al menos una parte de la fracción gaseosa se puede enviar a una sección para el lavado con aminas en la que el H<sub>2</sub>S se elimina por completo; la otra parte puede pasar dos veces por la sección de lavado con aminas y que la envíen directamente al reciclaje tras la compresión.

La presencia del H<sub>2</sub>S es útil para mantener los catalizadores en el estado sulfurado en las etapas a) y c), pero un exceso de H<sub>2</sub>S podría reducir la hidrodesulfuración.

15 Al hidrógeno resultante de la etapa b) eventualmente purificado, se le añade el hidrógeno separado en la etapa d). La mezcla se vuelve a comprimir y a continuación se recicla hacia la etapa a) y eventualmente hacia la etapa c).

20 En efecto, un nuevo ciclo hacia la etapa c) puede no ser necesario, cuando todo el hidrógeno de apoyo se introduce en la etapa c).

También se puede introducir de manera ventajosa el hidrógeno de reciclaje con la carga que entra en la etapa a) y/o en forma de *quench* entre los lechos de los catalizadores.

25 El gasóleo que se obtiene presenta un contenido en azufre inferior a 50 ppm en peso, de manera general inferior a 20 ppm, y en la mayoría de los casos inferior a 10 ppm.

Por otra parte, el cetano se ha mejorado de 1 a 12 puntos, de manera general de 1 a 7, o incluso de 1 a 5 puntos con respecto al gasóleo que entra al hidrotreamiento.

30 Su cantidad total de aromáticos también se ha reducido en al menos un 10 %, la reducción puede llegar incluso hasta un 90%.

La cantidad de poliaromáticos en el gasóleo final es, como máximo, de un 11 % en peso.

### 35 **Instalación**

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

- 40 a) una zona (I) de hidrocrackeo suave que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrocrackeo y provista de una tubería (1) para la introducción de la carga que hay que tratar, de una tubería (2) para la salida del efluente hidrocrackeado, y de una tubería (29) para la introducción del hidrógeno;
- 45 b) una zona (II) de separación que incluye al menos un separador (3) (6) para separar el gas rico en hidrógeno por la tubería (4), para separar en la tubería (7) el sulfuro de hidrógeno y obtener en la tubería (8) una fracción líquida, y que incluye también una columna de destilación (9) para separar al menos una fracción de destilado que incluye una fracción de gasóleo en la tubería (11) y una fracción pesada en la tubería (10);
- 50 c) una zona (III) de hidrotreamiento que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrotreamiento para tratar una fracción de gasóleo que se obtiene al término de la etapa b), provista de una tubería para la introducción de la totalidad del hidrógeno y de una tubería (12) para la salida del efluente hidrotreado;
- d) una zona (IV) de separación que incluye al menos un separador (13) (16) para separar el hidrógeno por la tubería (14), para separar en la tubería (17) el sulfuro de hidrógeno y por la tubería (18) un gasóleo que tiene un contenido en azufre inferior a 50 ppm,

55 la instalación constando de una zona (25) de tratamiento para reducir el contenido en H<sub>2</sub>S del gas que contiene hidrógeno de la tubería (4), un compresor (27) que vuelve a comprimir el gas procedente de la zona (25) y el hidrógeno llevado por la tubería (14), y una tubería (29) de reciclaje del hidrógeno en la zona (I).

Esta se entenderá mejor a partir de la figura 1 que ilustra un modo de realización preferente de la invención.

60 La carga que hay que tratar (tal y como se ha definido con anterioridad) entra por una tubería (1) en una zona (I) de hidrocrackeo suave que contiene al menos un lecho fijo de un catalizador de hidrocrackeo. El efluente hidrocrackeado que se obtiene en la tubería (2) se envía a la zona (II) de separación.

65 El efluente hidrocrackeado pasa, en primer lugar, por un separador (3) que separa, por una parte, un gas que contiene hidrógeno (fase gaseosa) en la tubería (4) y, por otra parte, un efluente líquido en la tubería (5). Se puede utilizar un separador caliente seguido de un separador frío (preferente) o solo un separador frío.

- 5 El efluente líquido se envía a un separador (6), el cual es de preferencia un despojador de vapor, para separar el sulfuro de hidrógeno del efluente hidrocarbonado. Al mismo tiempo, al menos una parte de la fracción de nafta se puede separar con el sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno con dicha nafta sale de la tubería (7) mientras que el efluente hidrocarbonado se obtiene en la tubería (8).
- 10 El efluente hidrocarbonado pasa a continuación a una columna de destilación (9) y se separa al menos una fracción de destilado que incluye una fracción de gasóleo, que se encuentra en la tubería (11), también se separa una fracción más pesada que el gasóleo, que se encuentra en la tubería (10).
- 15 En general, la nafta separada en el nivel del separador (6) se estabiliza ( $H_2S$  eliminado). En una disposición ventajosa, la nafta estabilizada se inyecta en el efluente que entra en la columna (9).
- En el nivel de la columna (9), la nafta se puede separar en una tubería suplementaria que no está representada en la figura 1.
- 20 De acuerdo con la figura 1, la columna (9) separa una fracción de gasóleo mezclada con nafta, en la tubería (11). La fracción de la tubería (10) se envía de manera ventajosa a la zona (V) de craqueo catalítico.
- La nafta obtenida de manera separada, a la que se añade eventualmente nafta separada en la zona (IV) se separa de manera ventajosa en gasolinas pesada y ligera, la gasolina pesada enviándose a una zona de reformado y la gasolina ligera a una zona en la que se realiza la isomerización de las parafinas.
- 25 En la figura 1, se ha esquematizado mediante línea de puntos la zona (II) de separación formada por los separadores (3) (6) y por la columna (9).
- 30 La fracción de destilado se envía a continuación (sola o eventualmente añadida a una fracción de nafta y/o de gasóleo externo al procedimiento) a una zona (III) de hidrot ratamiento provista de al menos un lecho fijo de un catalizador de hidrot ratamiento.
- El efluente hidrot ratado que se obtiene sale por la tubería (12) para enviarse a la zona (IV) de separación esquematizada mediante línea de puntos en la figura 1.
- 35 Esta consta aquí de un separador (13), de preferencia un separador frío, en el que se separan una fase gaseosa que sale por la tubería (14) y una fase líquida que sale por la tubería (15)
- 40 La fase líquida se envía a un separador (16) de preferencia un despojador, para eliminar el sulfuro de hidrógeno que sale de la tubería (17), en la mayoría de los casos mezclado con la nafta. Se sustrae una fracción de gasóleo por la tubería (18), fracción que es conforme a las especificaciones sobre el azufre, p. ej., teniendo menos de 50 ppm en peso de azufre y, por lo general, menos de 10 ppm. La mezcla  $H_2S$  - nafta a continuación se trata eventualmente para recuperar la fracción de nafta purificada.
- 45 El procedimiento e instalación de acuerdo con la invención también constan de manera ventajosa de un circuito para el reciclaje del hidrógeno para las 2 zonas (I) y (II) y que se describe a continuación a partir de la figura 1.
- 50 El gas que contiene el hidrógeno (fase gaseosa de la tubería (4) separado en la zona (II)) se trata para reducir su contenido en azufre y eventualmente eliminar los componentes hidrocarbonados que han podido pasar durante la separación.
- 55 De manera ventajosa y de acuerdo con la figura 1, la fase gaseosa de la tubería (4) se envía a una torre de refrigeración (19) tras haberse lavado con el agua inyectada por la tubería (20) y en parte condensada por una fracción hidrocarbonada enviada por la línea (21). El efluente de la torre de refrigeración se envía a una zona (22) de separación en la que se separan el agua que se sustrae por la tubería (23), una fracción hidrocarbonada por la tubería (21) y una fase gaseosa por la tubería (24).
- Una parte de la fracción hidrocarbonada de la tubería (21) se envía a la zona (II) de separación, y de manera ventajosa a la tubería (5).
- 60 Se ha descrito aquí un modo de realización particular para separar los componentes hidrocarbonados arrastrados, pero resulta adecuado cualquier otro modo conocido por el experto en la materia.
- La fase gaseosa que se obtiene en la tubería (24) liberada de los compuestos hidrocarbonados se envía, si fuera necesario, a una unidad (25) de tratamiento para reducir el contenido en azufre.
- 65 De manera ventajosa, se trata de un tratamiento con al menos una amina.



En algunos casos, basta con tratar solamente una parte de la fase gaseosa. En otros casos, deberá tratarse la totalidad, lo que se ilustra en la figura 1, en la que una parte de la fase gaseosa en la tubería (26) no pasa a la unidad (25).

- 5 El gas que contiene el hidrógeno de este modo eventualmente purificado se vuelve entonces a comprimir dentro del compresor (27).

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

- 10 La mezcla comprimida se recicla entonces en parte hacia la zona (III) de hidrotreatmento (etapa c) y en parte hacia la zona (I) de hidrocrackeo suave (etapa a) por las tuberías respectivamente (28) y (29).

- 15 En la figura 1, se muestra que el hidrógeno de reciclaje se introduce en la entrada de las zonas reactivas con la carga líquida. También se puede introducir una parte del hidrógeno entre los lechos catalíticos con el fin de controlar la temperatura de entrada del lecho ( quench ).

En la figura 1, la totalidad del hidrógeno de apoyo se introduce por la tubería (30) al nivel de la zona (II).

- 20 Tal y como se muestra en la figura 1, un modo preferente para conducir el hidrógeno a la zona (III) consiste en prever una tubería para el reciclaje y una tubería para el suplemento.

- 25 La invención que se ha descrito de este modo presenta numerosas ventajas. Además de las que ya se han descrito, hay que señalar que, en el modo de realización preferente en el que las presiones son idénticas para las etapas a) y c), gracias al sistema único de recirculación de los gases se puede no utilizar más que un único compresor de reciclaje para las dos zonas reactivas reduciendo de este modo también la inversión.

Al funcionar la invención a unas presiones moderadas, la inversión se reduce.

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

### Ejemplos

- 35 Estos ejemplos se han obtenido en un una unidad piloto que se diferencia de una unidad industrial por el hecho de que los fluidos se encuentran en modo de flujo ascendente en una unidad piloto. Se ha demostrado, por otra parte, que este modo operativo en una unidad piloto da unos resultados que son equivalentes a los de una unidad industrial que opera en modo de lecho burbujeante.

Ejemplo 1 (suplemento de H<sub>2</sub> en la entrada del hidrocrackeo MHDC y en la entrada del HDT).

- 40 La carga es un destilado de vacío que contiene un 3 % en peso de azufre. La conversión del intervalo de destilación en la zona de hidrocrackeo es de un 35 % de la fracción 360 °C+. Tras la separación, se obtiene una fracción de gasóleo que contiene 250 ppm en peso de azufre. Esta fracción de gasóleo se hidrotrea dentro de un reactor específico.

- 45 El procedimiento se realiza de acuerdo con el esquema de la figura 1 con la excepción de que el suplemento de H<sub>2</sub> se consagra a cada unidad de hidrocrackeo y de hidrotreatmento. El reciclaje del gas rico en hidrógeno es común para las dos unidades con un lavado con aminas del gas separado en la etapa b).

- 50 La pureza del hidrógeno del gas de reciclaje es de un 77,1 % en moles. La presión parcial de hidrógeno es de 56,1 bares a la salida de la sección de hidrocrackeo y de 54.0 bares a la salida de la sección de hidrotreatmento. Las condiciones operativas que se han utilizado para obtener una fracción de gasóleo que tiene alrededor de 14 ppm de azufre son:

- 55 Presión parcial de hidrógeno (PpH<sub>2</sub>) = 54 bares  
 Velocidad espacial (VVH) = 0,62  
 Temperatura de reacción (WABT) = 350 °C

Ejemplo 2 (suplemento de H<sub>2</sub> único en la entrada del HDT correspondiente a la totalidad del consumo de H<sub>2</sub> de la sección MHDC + HDT).

- 60 Con la misma carga, las mismas condiciones operativas que en el hidrocrackeo, el mismo tratamiento del gas hidrógeno, la pureza del hidrógeno del gas de reciclaje es de un 78,8 % en moles. La presión parcial de hidrógeno es entonces de 56,3 bares a la salida de la sección de hidrocrackeo y de 66,2 bares a la salida de la sección de hidrotreatmento para una presión total en la aspiración del compresor de reciclaje aumentada en 2,5 bares. Las condiciones operativas que se han utilizado para obtener una fracción de gasóleo que tiene menos de 10 ppm de

azufre son:

Presión parcial de hidrógeno ( $P_{pH_2}$ ) = 66 bares

Velocidad espacial (VVH) = 0,62

5 Temperatura de reacción (WABT) = 350 °C

10 Esto demuestra que la inyección de la totalidad del suplemento de hidrógeno dentro del reactor de HDT tal y como se ha descrito en el modo preferente de la presente invención permite aumentar de manera muy clara la presión parcial de hidrógeno que favorece una muy alta desulfuración. Este aspecto de la presente invención permite, por lo tanto, bien operar con un mayor caudal de carga en la sección de hidrotratamiento tal y como se muestra en este ejemplo, o bien trabajar con una temperatura más baja que favorece una mayor vida útil del catalizador, o bien obtener una mayor desulfuración manteniendo el caudal y la temperatura del ejemplo 1.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de cargas de petróleo de las que al menos un 80 % en peso hierven por encima de 340 °C, y que contienen al menos un 0,05 % en peso de azufre, para producir al menos una fracción de gasóleo con un contenido en azufre, como máximo, de 50 ppm en peso, dicho procedimiento comprendiendo las etapas siguientes:
- a) hidrocrqueo suave en lecho fijo en presencia de al menos un catalizador a una temperatura de entre 330-500 °C, a una presión de al menos 2 MPa e inferior a 12 MPa, una velocidad espacial por hora de entre 0,1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> y en presencia de entre 100-5.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga, la conversión neta en productos que hierven por debajo de 360 °C siendo de entre un 10-50 % en peso;
  - b) separación a partir del efluente de un gas que contiene hidrógeno, del sulfuro de hidrógeno formado en la etapa a) y de una fracción más pesada que el gasóleo, al término de la cual dicho gas que contiene hidrógeno se recicla hacia la etapa a);
  - c) hidrot ratamiento, por contacto con al menos un catalizador, de al menos una fracción de destilado obtenida en la etapa b) y que incluye una fracción de gasóleo, a una temperatura de entre 300-500 °C, a una presión de entre 2-12 MPa, a una velocidad espacial por hora de entre 0,1-10 h<sup>-1</sup> y en presencia de entre 200-5.000 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de carga;
  - d) separación del hidrógeno, de los gases y de al menos una fracción de gasóleo con un contenido en azufre inferior a 50 ppm en peso, el hidrógeno separado que se añade al hidrógeno resultante de la etapa b) se vuelve a comprimir y a continuación se recicla hacia la etapa a),
- y procedimiento en el que la totalidad del hidrógeno de apoyo que necesita el procedimiento se conduce a la etapa c).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la cantidad de hidrógeno de apoyo que se introduce 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).
  3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que dicha fracción pesada se envía a un procedimiento de craqueo catalítico.
  4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que dicha presión parcial de H<sub>2</sub>S al término de la etapa a) es de entre 0,1-0,4 MPa y al término de la etapa c) es inferior a 0,05 MPa.
  5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que en la etapa b) también se separa la nafta y una fracción de gasóleo pasa a la etapa c).
  6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que una fracción de gasóleo mezclada con nafta pasa a la etapa c).
  7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que una parte al menos del gas que contiene hidrógeno separado en la etapa b) se trata para reducir su contenido en sulfuro de hidrógeno y a continuación se recicla hacia la etapa a), el gas de reciclaje que contiene sulfuro de hidrógeno es a razón de un 1 % en moles como máximo.
  8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el tratamiento es un lavado con al menos una amina.
  9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8 en el que el hidrógeno también se recicla en la etapa c).
  10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que las fracciones separadas en las etapas b) y d) se separan en gasolinas pesadas y ligeras, la gasolina pesada enviándose a un reformado y la gasolina ligera a una isomerización de las parafinas.
  11. Instalación para el tratamiento de cargas de petróleo de las que al menos un 80 % en peso hierven por encima de 340 °C y que contienen al menos un 0,05 % de azufre, que comprende:
    - a) una zona (I) de hidrocrqueo suave que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de hidrocrqueo y provista de una tubería (1) para la introducción de la carga que hay que tratar, de una tubería (2) para la salida del efluente hidrocrqueado, y de una tubería (29) para la introducción del hidrógeno;
    - b) una zona (II) de separación que incluye al menos un separador (3) (6) para separar el gas rico en hidrógeno por la tubería (4), para separar en la tubería (7) el sulfuro de hidrógeno y obtener en la tubería (8) una fracción líquida, y que incluye también una columna de destilación (9) para separar al menos una fracción de destilado que incluye una fracción de gasóleo en la tubería (11) y una fracción pesada en la tubería (10);
    - 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 que se obtiene al término de la etapa b), provista de una tubería para la introducción de la totalidad del hidrógeno y de una tubería (12) para la salida del efluente hidrotratado;

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

5

La instalación consta de una zona (25) de tratamiento para reducir el contenido en H<sub>2</sub>S del gas que contiene hidrógeno de la tubería (4), un compresor (27) que vuelve a comprimir el gas resultante de la zona (25) y el hidrógeno conducido por la tubería (14), y una tubería (29) de reciclaje del hidrógeno en la zona (I).

10

12. Instalación de acuerdo con la reivindicación 11 que consta también de una zona (V) de craqueo catalítico a la que se envía dicha fracción pesada por la tubería (10).

13. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12 en la que la zona (II) consta de un separador gas/líquido (3) para separar un gas que contiene hidrógeno por la tubería (4), a continuación un separador (6) que admite el efluente procedente del separador (3) para separar el sulfuro de hidrógeno y la nafta por la tubería (7) y obtener una fracción líquida en la tubería (8), dicha zona (II) constando también de una columna (9) de destilación para separar por la tubería (11) una fracción de nafta + gasóleo y por la tubería (10) una fracción más pesada que el gasóleo, y la tubería (10) está conectada a una zona (V) de craqueo catalítico.

15

20

14. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 en la que la zona (II) consta de un separador de gas líquido (3) para separar un gas que contiene hidrógeno por la tubería (4), y a continuación un separador (6) que admite el efluente procedente del separador (3) para separar el sulfuro de hidrógeno y la nafta por la tubería (7) y obtener una fracción líquida en la tubería (8), sobre la tubería (7) se dispone un estabilizador para eliminar el sulfuro de hidrógeno, la nafta purificada enviándose por la tubería (8), dicha zona (II) constando también de una columna (9) de destilación para separar la nafta, una fracción más pesada que el gasóleo por la tubería (10) y una fracción de gasóleo por la tubería (11), la tubería (10) estando conectada a la zona (V) de craqueo catalítico.

25

15. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14 que también está provista de una tubería (28) para el reciclaje del hidrógeno en la zona (III).

30

16. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15 que también está provista de una tubería (30) que conduce el hidrógeno de apoyo a la zona (III).

