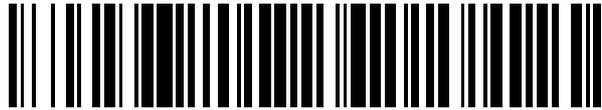


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 589**

51 Int. Cl.:

C22B 23/02 (2006.01)

C22B 34/22 (2006.01)

C10G 47/26 (2006.01)

C10G 49/12 (2006.01)

C10G 49/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2010 E 10010256 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2325285**

54 Título: **Proceso de hidroconversión para aceites pesados y extrapesados y residuos**

30 Prioridad:

24.11.2009 US 264075 P

21.01.2010 US 691205

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

19.10.2015

73 Titular/es:

INTEVEP SA (100.0%)

Apartado 76343

Caracas 1010 A, VE

72 Inventor/es:

ZACARIAS, LUIS;

MARZIN, ROGER y

SOLARI, BRUNO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 548 589 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 hidroconversión para aceites pesados y extrapesados y residuos

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a un proceso catalítico de hidroconversión y, más particularmente, a un proceso y a un aditivo para dicho proceso.

10 Los procesos de hidroconversión son bien conocidos y un ejemplo de dichos procesos es el descrito en la solicitud de patente de Estados Unidos de propiedad común y pendiente de tramitación 12/113.305 presentada el 1 de mayo de 2008. En el proceso descrito en la presente memoria, se proporcionan catalizadores en solución acuosa y en otras soluciones, se preparan por adelantado una o más emulsiones del catalizador (solución acuosa) en aceite y después se mezclan las emulsiones con la carga de alimentación, exponiéndose la mezcla a condiciones de hidroconversión.

El proceso descrito es generalmente eficaz a la conversión deseada. Sin embargo, hay que indicar que los catalizadores usados son potencialmente costosos. Sería beneficioso encontrar una forma de recuperar este catalizador para su reutilización.

15 Además, la formación de espuma en el reactor puede crear numerosas consecuencias no deseables, por lo que sería deseable proporcionar una solución a dicho problema.

Los procesos de hidroconversión en general para residuos pesados, con contenidos altos de metales, azufre y asfaltenos, no pueden conseguir conversiones altas (más del 80% en peso) sin reciclar y sin una concentración alta del catalizador.

20 En este contexto, y con respecto a técnica anterior posiblemente relevante, se hace referencia a los documentos EP 0 271 337 A2, US 2009/283447, A1, US 5.087.596 y US 4.548.700, de los que en particular el primero describe un proceso de hidroconversión, que combina alimentar una carga de alimentación pesada que contiene vanadio y níquel, una mezcla de catalizadores que contiene un metal de los grupos 8-10 y un metal del grupo 6, hidrógeno y un aditivo orgánico, para producir un producto de hidrocarburos de mejor calidad.

25 Resumen de la invención

30 De acuerdo con la invención, se proporcionan un proceso de hidroconversión y un aditivo, en el que el aditivo fija metales del catalizador y también metales procedentes de la carga de alimentación y los concentra en una corriente pesada o material de residuo no convertido que sale del reactor del proceso, y esta corriente pesada puede ser tratada para recuperar los metales. La corriente se puede procesar para producir materiales similares a escamas. Estas escamas se pueden procesar para recuperar los metales del catalizador y otros metales de las escamas que se originan en la carga de alimentación. Esto permite usar de nuevo los metales en el proceso o, en todo caso, pueden ser desechados ventajosamente.

35 De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso de hidroconversión de acuerdo con la reivindicación 1. Preferiblemente, la carga de alimentación pesada se selecciona del grupo que consiste en residuo de vacío, crudo pesado, crudo extrapesado y combinaciones de estas cargas; más preferiblemente, la carga de alimentación pesada es residuo de vacío. Preferiblemente, la carga de alimentación pesada tiene una densidad API entre aproximadamente 1 y aproximadamente 7. Preferiblemente, la carga de alimentación pesada tiene un contenido de metales entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2.000 ppm en peso; más preferiblemente el contenido de metales de la carga de alimentación pesada comprende vanadio y níquel. Preferiblemente, la emulsión del catalizador comprende una primera emulsión del catalizador que contiene un metal de los grupos 8-10 y una segunda emulsión del catalizador que contiene un metal del grupo 6. Preferiblemente, el metal de los grupos 8-10 se selecciona del grupo que consiste en níquel, cobalto, hierro y combinaciones de estos metales. Preferiblemente, el metal del grupo 6 se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno y combinaciones de estos metales. Preferiblemente, el metal del grupo 6 está en forma de sal sulfuro. El aditivo orgánico comprende partículas de cok, teniendo las partículas de cok un tamaño entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2.000 μm . De acuerdo con una realización preferida de la invención, el proceso comprende además triturar y tamizar un cok bruto para producir partículas de cok bruto y tratar térmicamente las partículas de cok bruto para producir las partículas de cok a usar como aditivo orgánico. Preferiblemente, el proceso produce el hidrocarburo de mejor calidad con un grado de conversión de la carga de alimentación pesada de por lo menos aproximadamente 80% en peso. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la hidroconversión produce un residuo no convertido que contiene un material carbonáceo sólido, en el que el citado material carbonáceo sólido del citado residuo no convertido tiene un contenido de carbono entre aproximadamente 85 y aproximadamente 93% en peso. Preferiblemente, el material carbonáceo sólido está en forma de escamas. El aditivo orgánico se añade a la carga de alimentación pesada para proporcionar una mezcla de carga de alimentación pesada-aditivo, a la que se añade la emulsión del catalizador para proporcionar una mezcla de carga de alimentación pesada-catalizador, a la que se añade hidrógeno para proporcionar una mezcla de reaccionantes que se alimenta a la zona de hidroconversión. Preferiblemente, en esta realización, el proceso se realiza de forma continua. Más preferiblemente, el proceso se realiza con alimentación

40

45

50

55

directa de la carga de alimentación pesada. De acuerdo con una realización preferida de la invención, las condiciones de la hidroconversión comprenden una presión manométrica del reactor entre aproximadamente 130 y aproximadamente 210 bares y una temperatura del reactor entre aproximadamente 430 y aproximadamente 470°C. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la emulsión del catalizador y la carga de alimentación pesada se alimentan al reactor en cantidades que proporcionen una relación ponderal de metales del catalizador a carga de alimentación pesada entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1.000 ppm en peso. Preferiblemente, el rendimiento de producto, en base ponderal, excluido el material carbonáceo sólido, es mayor que el peso de la carga de alimentación pesada. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el material carbonáceo sólido se alimenta a una unidad de recuperación de metales para separar el metal de los grupos 8-10, el metal del grupo 6 y el por lo menos un metal de la carga de alimentación. El producto de hidrocarburos de mejor calidad comprende una fase de vapor y una fase sólida-líquida que comprende el material carbonáceo sólido y residuo no convertido. La fase de vapor se alimenta a una unidad secuencial de hidrotratamiento para mejorar aún más la calidad y en la que la fase sólida-líquida se alimenta a una torre de separación en vacío para separar de la carga de alimentación pesada los materiales más ligeros remanentes, y el material carbonáceo sólido se alimenta a una unidad de recuperación de metales. Preferiblemente, la zona de hidroconversión comprende un reactor trifásico en columna, de burbujeo, de flujo ascendente. Preferiblemente, el aditivo orgánico se añade en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5,0% en peso con respecto a la carga de alimentación pesada. Preferiblemente, el aditivo orgánico tiene un tamaño de partículas entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2.000 µm. Preferiblemente, la carga de alimentación procede de por lo menos una de arena bituminosa, bitumen y combinaciones de estos materiales. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la carga de alimentación se somete a las condiciones de hidrotratamiento sin ningún pretratamiento. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición del producto de la hidroconversión comprende un material carbonáceo sólido que contiene un metal de los grupos 8-10, un metal del grupo 6 y vanadio. Preferiblemente, en esta realización, el metal de los grupos 8-10 se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno y combinaciones de estos metales. Preferiblemente, en esta realización, las escamas tienen un contenido de carbono entre aproximadamente 85 y aproximadamente 93% en peso. Preferiblemente, en esta realización, el material carbonáceo sólido está en forma similar a escamas.

Además, el aditivo se puede usar para controlar y mejorar la dinámica global de los fluidos en el reactor. Esto se debe al efecto antiespumante creado por el uso del aditivo en el reactor y dicho control de la espuma puede proporcionar también un mejor control de la temperatura en el proceso.

El aditivo es un aditivo orgánico y, además de cok, incluye, pero sin carácter limitativo, cok procedente de carbones duros y cok producido por hidrogenación o rechazo de carbón de residuos vírgenes, etc.

El aditivo se puede usar ventajosamente en un proceso para la hidroconversión en fase líquida de cargas de alimentación tales como fracciones pesadas que tienen un punto de ebullición inicial (IBP) alrededor de 500°C, de las que un ejemplo típico es un residuo de vacío.

En el proceso, la carga de alimentación contacta en la zona de reacción con hidrógeno, uno o más catalizadores ultradispersados, un agente de azufre y el aditivo orgánico. Aunque el presente aditivo podría ser adecuado en otras aplicaciones, un proceso preferido se realiza en un reactor trifásico en columna, de burbujeo, de flujo ascendente. En este sistema, el aditivo orgánico se puede introducir en el proceso en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5,0% en peso con respecto a la carga de alimentación y tiene preferiblemente un tamaño de partículas entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2.000 µm.

Realizando el proceso descrito en la presente memoria usando el aditivo orgánico de la invención, el aditivo orgánico fija metales del catalizador procedentes del proceso que incluyen, por ejemplo, níquel y molibdeno, y también fija metales procedentes de la carga de alimentación, de los que un ejemplo típico es vanadio. Así, el producto del proceso incluye un producto de hidrocarburos de calidad significativamente mejor y residuos no convertidos que contienen los metales. Estos residuos no convertidos pueden ser transformados en sólidos, por ejemplo, en materiales similares a escamas, que contienen hidrocarburos pesados, el aditivo orgánico, el catalizador concentrado y metales de la carga de alimentación. Estas escamas son una fuente valiosa para recuperación de metales como se ha discutido anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

A continuación sigue una descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra esquemáticamente un proceso y

la figura 2 muestra una ilustración esquemática más detallada de un sistema para realizar el proceso de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada

5 La invención se refiere a un proceso y a un aditivo para la hidroconversión catalítica de una carga de alimentación pesada. El aditivo actúa como compuesto que fija metales del catalizador y de la carga de alimentación y los concentra formando una fase residual para su posterior extracción. Además, el aditivo actúa como agente antiespumante y se puede usar para mejorar las condiciones de todo el proceso.

10 La figura 1 muestra una unidad de hidroconversión 10 a la que se alimentan la carga de alimentación, el catalizador (preferiblemente en forma ultradispersada), el agente de azufre e hidrógeno. En la unidad 10, se produce la conversión de la carga de alimentación y el flujo que sale de la unidad 10 incluye una corriente de producto que incluye una fase de hidrocarburos de mejor calidad que se puede separar en una fase líquida y una fase de vapor para su posterior tratamiento y/o alimentación a una unidad de recuperación, según se desee, y residuo que se puede solidificar en escamas del material aditivo orgánico no consumido con metales fijados del catalizador y de la carga de alimentación.

La carga de alimentación puede ser cualquier hidrocarburo pesado y una carga de alimentación particularmente buena es residuo de vacío que puede tener las propiedades indicadas en la siguiente tabla 1:

15 Tabla 1

Propiedades	Unidades	
% destilación LV ASTM D1160		
Punto de ebullición inicial	°C	600-900
Viscosidad @ 100°C	cst	<80.000
API	-	1-7
Azufre	% en peso	3-8
Nitrógeno	% en peso	<2
Asfaltenos	% en peso	15-30
Carbono Conradson	% en peso	15-30
Metales (V + Ni)	ppm en peso	200-2.000

Alimentaciones alternativas incluyen, pero sin carácter limitativo, alimentaciones obtenidas de arenas bituminosas y/o bitumen.

20 En el caso usar como carga de alimentación un residuo de vacío (VR), éste puede proceder, por ejemplo, de una unidad de destilación en vacío (VDU) o de cualquier otra procedencia adecuada. Se pueden usar otras alimentaciones similares, especialmente si son de un tipo cuya calidad se puede mejorar útilmente por hidroconversión y contienen metales de la carga de alimentación, como vanadio y/o níquel.

25 Como se muestra en la figura 2, ventajosamente, la carga de alimentación se puede alimentar directamente a los reactores 25 y 27 sin ningún pretratamiento distinto del mezclado con las emulsiones y otras corrientes de reaccionantes deseadas.

Como se ha indicado anteriormente, el aditivo es un aditivo orgánico que comprende cok y, opcionalmente, negro de carbono, cok activado, hollín y combinaciones de estos materiales. Estos materiales se pueden obtener fácilmente de cualquiera de numerosos suministradores y a un coste muy bajo. El aditivo orgánico puede tener preferiblemente un tamaño de partículas entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2.000 µm.

30 Los catalizadores usados son preferiblemente una fase metálica como la descrita en la solicitud de patente US 12/113.305. La fase metálica se proporciona ventajosamente en forma de un metal seleccionado de los grupos 8, 9 o 10 de la tabla periódica de elementos y otro metal seleccionado del grupo 6 de la tabla periódica de elementos. Estos metales también se pueden definir como metales de los grupos VI-A y VII-A y metales del grupo VIII-B bajo versiones anteriores de la tabla periódica.

35 Los metales de cada clase se preparan ventajosamente en emulsiones diferentes y estas emulsiones son útiles como alimentación, separadas o juntas, a una zona de reacción con una carga de alimentación en la que la mayor temperatura sirve para descomponer las emulsiones y crear una fase de catalizador que se dispersa por toda la

carga de alimentación. Aunque estos metales pueden ser proporcionados en una única emulsión o en emulsiones diferentes (ambos sistemas caen dentro del alcance de la presente invención), particularmente se prefiere proporcionarlos en emulsiones separadas o diferentes.

5 Los metales de los grupos 8-10 pueden ser ventajosamente níquel, cobalto, hierro y combinaciones de estos metales mientras que el metal del grupo 6 puede ser ventajosamente molibdeno, tungsteno y combinaciones de estos metales. Una combinación particularmente preferida de metales es níquel y molibdeno.

10 El método de preparar estas emulsiones se discute más adelante. El resultado final puede ser una emulsión de agua-aceite, en la que las gotitas de agua contienen el metal del grupo 6 y los metales de los grupos 8, 9 o 10. Alternativamente, se pueden preparar dos emulsiones separadas y alimentarlas al proceso de hidroconversión, en el que cada emulsión contiene una de las fases metálicas. Se considera que cada uno de estos sistemas cae dentro del alcance de la presente invención.

También está dentro del alcance de la invención utilizar más de los dos metales mencionados. Por ejemplo, en las fases de catalizador de las emulsiones se pueden incluir dos o más metales de los grupos 8, 9 o 10.

15 En otra realización también de acuerdo con la invención, se ha encontrado que la fase del catalizador es particularmente eficaz cuando se proporciona el metal del grupo 6 en forma de sal sulfuro. Cuando se descomponen durante el proceso de hidroconversión, estos sulfuros forman partículas del metal del sulfuro que son ventajosas en los procesos posteriores de hidroconversión.

20 Las emulsiones del catalizador y la carga de alimentación pesada se pueden alimentar a los reactores preferiblemente en cantidades suficientes para proporcionar una relación ponderal de metales del catalizador a carga de alimentación pesada entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1.000 ppm en peso.

Se puede alimentar al proceso hidrógeno de cualquier procedencia adecuada.

Las condiciones de la reacción pueden ser las indicadas en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Presión manométrica del reactor	130-210 bares
Temperatura del reactor	430-470°C
Grado de conversión	80% o más

25 El rendimiento típico de una carga de alimentación especificada se indica en la siguiente tabla 3:

Tabla 3

Carga de alimentación	Peso
Residuo de vacío	100
Emulsiones de catalizador + aditivo (cok)	8-10
Aceite de lavado (HGO)	2,6-3,6
Hidrógeno	1,8-3
Alimentación total	112,4-116,6
Productos	
C ₁ – C ₄	7-9
H ₂ O	1-2
H ₂ S + NH ₃	3,4-4,0
Nafta	16-20
Destilados medios	28-34
VGO	40-45

ES 2 548 589 T3

Productos totales (excluidas escamas)	95,4-114
Residuo no convertido o escamas	17-9

5 En un proceso de alimentación en suspensión de acuerdo con la invención, la unidad 10 recibe un residuo de vacío (VR). Se pueden añadir partículas de aditivo al VR y agitar. Preferiblemente la suspensión agitada es bombeada a una presión manométrica elevada, preferiblemente por encima de 200 bares, por bombas de suspensión de alta presión. La suspensión también es calentada hasta una temperatura elevada, preferiblemente por encima de 400°C. Corriente arriba, en la alimentación en suspensión se inyectan las emulsiones del catalizador, el agente de azufre e hidrógeno. Si fuera necesario, después de un horno para calentar la suspensión se puede añadir más hidrógeno. La mayor parte de los materiales hidroconvertidos se separan en forma de vapor en un separador de alta presión y alta temperatura y el vapor puede ser enviado a una unidad posterior para su hidrotratamiento y posterior hidrocrackeo, según sea necesario. Si se desea, el aceite de gas de vacío (VGO) también puede ser alimentado a un reactor.

15 Entretanto, el producto del fondo del separador, en forma de líquido pesado de suspensión puede ser enviado a una unidad de destilación en vacío para recuperar, bajo vacío, los materiales más ligeros remanentes, y el residuo final remanente del fondo, que es el residuo no convertido, puede ser enviado a diferentes tipos de procesos en los que puede ser convertido en un material sólido. Una de estas unidades puede ser una unidad de formación de escamas en la que el residuo del fondo puede ser solidificado. Estas escamas resultantes pueden tener ventajosamente la siguiente composición:

Tabla 4

20	Estado físico y apariencia	Sólido quebradizo
	API	-5 -(-,4)
	Color	Negro brillante
	Volatilidad	Despreciable a temperatura ambiente
	Punto de ebullición	Mayor que 500°C
	Densidad a 15°C (kg/m ³)	900-1.350
25	Insolubles en tolueno (% en peso)	15-40
	Asfaltenos IP-143) (% en peso)	30-50 (preferiblemente 30-40)
	Insolubles en heptanos (% en peso)	28-50
	Residuo de carbono (método Micron) (% en peso)	22-55
	Molibdeno (ppm en peso)	1.500-5.000
30	Vanadio (ppm en peso)	1.400-6.500
	Níquel (ppm en peso)	50-3000
	Contenido de carbono (% en peso)	85-93
	Contenido de hidrógeno (% en peso)	5-9
	Relación carbono/hidrógeno	10-17
35	Nitrógeno total (% en peso)	1-2,5
	Azufre (% en peso)	2,2-2,7
	VGO (%)	6-14
	Cenizas (% en peso)	0,2-2,0
	Materia volátil (% en peso)	60-80
40	Poder calorífico (kcal/kg)	8.730-9.180
	Humedad (% en peso)	0-8,00

ES 2 548 589 T3

	Índice de dureza (HGI)	50-68	
	Punto de reblandecimiento (°C)	110-175	
	Viscosidad cinemática a 135°C (cst)	13.000-15.500	
	Punto de inflamación (°C)	300-310	
5	Punto de fluidez (°C)	127	
	Destilación simulada (D-7169)	% separado (% en peso)	T. (°C)
		IBP	442,9
		1	445,6
		5	490,7
10		10	510,9
		15	527,0
		20	541,9
		25	557,7
		30	574,9
15		40	618,9
		50	668,5
		58	715,0

20 Estas escamas, que contienen aditivo orgánico remanente y también los metales del catalizador y metal de la carga de alimentación que son fijados por el aditivo de acuerdo con la presente invención, pueden ser proporcionadas a los consumidores como origen de metales útiles o pueden ser usadas como combustible o pueden ser tratadas para la extracción de metales para su reutilización como catalizador de procesos, etc. Los metales pueden ser separados de las escamas, por ejemplo, mediante combustión u oxidación térmica para convertir las escamas en cenizas que concentran los metales y separan cualesquiera hidrocarburos remanentes, o mediante un procedimiento de separación del sólido con un disolvente para aislar el sólido que contiene los metales.

25 Por supuesto, los metales a recuperar incluyen no sólo los metales del catalizador usado en el proceso, sino también ciertos metales, como vanadio, que están presentes por naturaleza en la carga de alimentación. Una forma preferida de recuperar todos estos metales es un proceso en etapas, en el que cada etapa realiza la separación de metal y usa unidades de filtración que permiten la recuperación de partículas muy finas.

30 La figura 2 muestra un sistema más detallado de realizar el proceso de la presente invención. Como se muestra, el sistema tiene una sección de hidroconversión que tiene uno o más reactores (en este caso dos reactores 25 y 27), que se discutirán más adelante.

35 La hidroconversión se realiza en los reactores 25 y 27. Estos reactores están conectados en serie, por ejemplo, por la tubería 26 y son alimentados por una combinación de carga de alimentación y otros diversos ingredientes de reacción.

40 Como se muestra a la izquierda del reactor 25, la propia alimentación que ha de ser procesada, mostrada como alimentación de residuo de vacío o alimentación VR, se mezcla ventajosamente en el mezclador 3 con un aditivo (cok) procedente de una unidad de preparación de aditivo 1 a través de la tubería 2, y la combinación resultante de carga de alimentación y aditivo (cok) pasa a través de la tubería 4 a una bomba de suspensión 5 que sirve para bombear la suspensión de carga de alimentación y aditivo (cok) a través de la tubería 18 hacia un calentador 21 de la carga de alimentación. Además, en las unidades 10 y 14 se preparan una o más emulsiones de catalizador, en este ejemplo dos emulsiones de catalizador, que son bombeadas a través de las tuberías 11 y 15 por las bombas 12 y 16, respectivamente, y después son bombeadas a través de las tuberías 13 y 17 a la tubería 18 para combinarlas con la mezcla de carga de alimentación/aditivo, preferiblemente en uno o más puntos entre la bomba 5 y el calentador 21.

En este esquema se muestra que las emulsiones de catalizador se alimentan a la tubería que ya contiene el residuo de vacío, la carga de alimentación y el aditivo (cok), y las emulsiones se pueden preparar en cualquier unidad de preparación de emulsiones de catalizador corriente arriba de esta tubería.

5 Durante la puesta en marcha del proceso, se puede retirar un agente de azufre desde el depósito 6 a través de la tubería 7 a la bomba 8 y alimentarlo a través de la tubería 9 para mezclarlo en la tubería 18 con los otros reaccionantes. Esto forma la especie activada deseada. Preferiblemente el agente de azufre se recicla del H₂S contenido en el gas reciclado de los productos y este gas de azufre reciclado puede ser alimentado a través de diversos equipos de separación, que se discutirán más adelante, a la tubería 50 y, si se desea, devueltos al reactor 25.

10 Se alimenta también hidrógeno a la corriente de reaccionantes para realizar la hidroconversión deseada. La figura 2 muestra que se alimenta al proceso hidrógeno nuevo a través de la tubería 51 a la tubería 52 donde se une a hidrógeno reciclado y se alimenta a los precalentadores 19 y 22 y después a las tuberías 20 y 23. La porción alimentada a través del precalentador 19 y la tubería 20, preferiblemente 30-90% en peso del gas a usar en el proceso, se calienta en el precalentador 19 hasta una temperatura preferiblemente entre aproximadamente 200 y aproximadamente 600°C y después se mezcla con las otras alimentaciones de la reacción antes del calentador 21, y esta mezcla combinada se alimenta a través de la tubería 24 al reactor 25.

La segunda porción del hidrógeno, alimentada a través de la tubería 23, se alimenta después del calentador 21.

20 La combinación de aditivo, carga de alimentación, emulsiones del catalizador e hidrógeno pasa después a través del calentador 21 para aumentar la temperatura de los fluidos y después dichos fluidos pasan a los reactores 25 y 27 donde se exponen a condiciones de hidroconversión. La corriente de producto de los reactores 25 y 27 se alimenta a través de la tubería 28 a un separador HPHT (de alta temperatura y alta presión) 29, donde los productos ligeros se separan del producto pesado que contiene el líquido no convertido, el aditivo orgánico y el catalizador usado. El líquido y la fase pesada separados por el separador HPHT pasan a una sección 32 de recuperación de metales que puede incluir una torre de separación en vacío. En esta fase, se puede alimentar materiales a una unidad de solidificación.

25 También se muestra que se añade hidrógeno a la corriente de reaccionantes, en este caso, en dos localizaciones. Una localización de adición de hidrógeno es justo antes del calentador 21 de la alimentación y el otro punto de introducción de hidrógeno adicional es después del calentador 21 de la alimentación. Toda la alimentación de hidrógeno es proporcionada por hidrógeno reciclado y constituye hidrógeno, como se muestra en la figura 2. Como se muestra, al menos una porción del hidrógeno va al precalentador 19 antes de ser alimentada al calentador 24 y la otra porción va al precalentador 22.

30 Los reactores 25 y 27 pueden ser ventajosamente reactores tubulares verticales distanciados, con o sin componentes internos, preferiblemente sin componentes internos, por los que circulan líquido, sólido y gas en sentido ascendente. Esta es la zona donde tiene lugar la conversión a una temperatura media entre 250 y 500°C, preferiblemente entre 400 y 490°C, a una presión parcial de hidrógeno entre 50 y 300 bares y con una relación de gas/líquido entre 100 y 15.000 m³ estándar/t..

Se debe indicar que en los separadores 29 y 39 se separan productos procedentes de la tubería 28 que sale del reactor 27 y los productos ligeros se separan de los productos pesados. Los productos pesados contienen el líquido no convertido, el aditivo orgánico y el catalizador usado.

40 El producto pesado se alimenta a través de la tubería 31 a la sección 32 de recuperación de metales. En esta sección, se separa HHGO (gasóleo pesado hidroconvertido) del residuo no convertido y aditivo orgánico usando una torre de residuo de vacío. El HHGO se puede usar en preparación de emulsiones, y la mezcla de residuo, líquido no convertido y aditivo orgánico se puede enfriar y comercializar en forma de escamas. Los metales se pueden extraer del líquido no convertido y del aditivo orgánico o se pueden extraer de las escamas.

45 Los productos calientes del fondo del separador pueden tener diversos usos, de los que algunos ejemplos no limitativos se discutirán más adelante.

50 En el proceso de extracción de metales, la alimentación seleccionada (escamas o producto del fondo de la torre de destilación en vacío) se convierte en una forma de la que se pueden recuperar los metales. La recuperación de los metales se puede realizar mediante un proceso en dos etapas. La primera etapa comprende una pirólisis u oxidación térmica a temperaturas altas o bajas para separar los alquitranes y la segunda etapa comprende una lixiviación ácida o básica.

55 Los productos ligeros de la tubería 30 procedentes del separador 29 se mezclan con agua de lavado procedente del depósito 33, agua que se alimenta a través de la tubería 34 y se bombea a la tubería 36 y a la tubería 30. Esta mezcla se enfría en el cambiador de calor 37 y estos productos se envían después a través de la tubería 38 al segundo separador 39.

Hay tres corrientes 40, 41 y 42 que salen del segundo separador 39. La primera corriente 40 comprende el agua ácida, la segunda corriente 41 es el gas del proceso (C_1 – C_4 , H_2S , NH_3 , C_{5+}) que va a la tubería de reciclado 45 y a la sección de purga 46, y la tercera corriente contiene los productos líquidos.

5 El gas reciclado 45 pasa a través de un filtro 47 para separar impurezas y después se comprime 49 y se mezcla con hidrógeno nuevo 51. Esta mezcla va en una relación entre 10/90 y 50/50 (hidrógeno nuevo/gas reciclado) a los precalentadores de gases 19 y 22.

Se debe indicar también que se puede alimentar hidrógeno nuevo a las tuberías 54, 55 y 56 a través de la tubería 53 para suministrar hidrógeno a estos diversos puntos de necesidad en los reactores 25 y 27 y el separador 29.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

Siguiendo el esquema representado en la figura 2, se realizó el siguiente experimento.

15 Se alimentó a un reactor con una capacidad total de 10 BPD una carga de alimentación pesada compuesta de residuo de vacío (VR) de petróleo venezolano, Petrozuata. El citado reactor era un reactor de columna en suspensión, de burbujeo, sin componentes internos, con un control de la temperatura basado en un sistema de precalentador e inyección de gas frío. El reactor tiene una longitud de 1,6 m y un diámetro de 12 cm.

20 Este reactor funcionaba a una velocidad espacial horaria en peso (WSHV) de $0,52 \text{ t/m}^3 \cdot \text{h}$, una presión manométrica total de 170 bares, una relación de gas a líquido (H_2 /líquido) de 924 m^3 estándar/litro y una velocidad del gas de $5,98 \text{ cm/s}$. A la carga de alimentación se añadió un aditivo orgánico a una concentración de 1,5% en peso con un tamaño de partículas entre 200 y $300 \mu\text{m}$. En estas condiciones, se inyectó al proceso un catalizador ultradispersado para obtener dentro del reactor 92 ppm en peso de níquel y 350 ppm en peso de sulfuro de molibdeno.

La temperatura media dentro del reactor era 458°C . La conversión media del residuo alcanzada en estas condiciones fue 94,3% en peso y la conversión de asfaltenos fue 89,2% en peso.

Se calculó la conversión de residuo (R) a 500°C^+ mediante la siguiente fórmula:

$$X_{500^\circ\text{C}^+} = [(R_{\text{entrada}} - R_{\text{salida}})/R_{\text{entrada}}] \times 100$$

25 El proceso descrito en este ejemplo se realizó de forma continua durante 21 días. Durante el ensayo se usaron tres reactores verticales en suspensión conectados en serie.

Este ejemplo se resume en la siguiente tabla:

Características de la carga de alimentación

30	Densidad API (15°C)	2,7
	Residuo a 500°C^+ (% en peso)	90,95
	Asfaltenos (IP-143) (% en peso)	18,7
	Contenido de metales (V + Ni) (ppm en peso)	959
	Azufre (% en peso)	3,10

Variables del proceso

35	WSHV ($\text{t/m}^3 \cdot \text{h}$)	0,52
	Velocidad de alimentación (kg/h)	30
	Presión manométrica total (bares)	170
	Temperatura media del reactor ($^\circ\text{C}$)	458
	Relación gas/líquido (m^3 estándar/litro)	924
40	Velocidad superficial del gas (cm/s)	5,98
	Tamaño de partículas (μm)	200-300
	Concentración del aditivo orgánico (% en peso)	1,5
	Concentración de níquel en el catalizador (ppm en pes)	92

Concentración de molibdeno en el catalizador (ppm en peso) 350

Conversiones

	$X_{500^{\circ}\text{C}+}$ (% en peso)	94,3
	$X_{\text{asfaltenos}}$ (% en peso)	89,2
5	$X_{\text{microcarbono}}$ (% en peso)	86,5
	$X_{\text{asfaltenos}}/X_{500^{\circ}\text{C}+}$ (% en peso)	0,9

Otros parámetros

	HDS (% en peso)	69,7
	HDN (% en peso)	15,7
10	HDO (% en peso)	35,0
	HDNi (% en peso)	98,4
	HDV (% en peso)	99,7
	HDMO (% en peso)	99,6

Productos

15	Nafta (IBP-200°C) (% en peso)	18,2
	Destilados medios (200-343°C) (% en peso)	31,6
	VGO (343-500°C) (% en peso)	33,6
	Productos líquidos (% en peso)	83,4
	$C_1 - C_4$ (% en peso)	7,3

20 Ejemplo 2

Siguiendo el esquema representado en la figura 2, se realizó el siguiente experimento.

El ensayo se realizó usando una muestra de residuo de vacío (VR) de aceite canadiense preparado de crudo de Athabasca.

25 Este VR se alimentó a una planta piloto con una capacidad total de 10 BPD, con el mismo reactor de columna en suspensión, de burbujeo, sin componentes internos, usado en el ejemplo 1, con un control de la temperatura basado en un sistema de precalentador e inyección de gas frío.

En este ensayo el reactor funcionó a dos velocidades diferentes de 0,42 y 0,73 t/m³.h. Durante este ensayo se usaron tres reactores verticales en suspensión conectados en serie. La planta estuvo funcionando en continuo durante 20 días.

30 En el caso de 0,42 t/día las condiciones fueron: presión manométrica total de 169 bares, relación de gas a líquido (H₂/líquido) de 955 m³ estándar/litro, velocidad del gas 7,48 cm/s, aditivo orgánico a una concentración de 1,5% en peso y con un tamaño de partículas entre 200 y 300 μm e inyección de un catalizador ultradispersado para alcanzar 92 ppm en peso de níquel y 350 ppm en peso de molibdeno dentro del reactor. Estas condiciones se mantuvieron durante 11 días.

35 La temperatura media dentro del reactor fue 453°C. La conversión media del residuo alcanzada en estas condiciones fue 91,9% en peso y la conversión de los asfaltenos fue 93,6% en peso.

Los resultados para estas condiciones se resumen en la siguiente tabla:

Características de la carga de alimentación

	Densidad API (15°C)	2,04
40	Residuo a 500°C ⁺ (% en peso)	97,60
	Asfaltenos (insolubles en heptano) (% en peso)	21,63

	Contenido de metales (V + Ni) (ppm en peso)	462
	Azufre (% en peso)	6,56

Variables del proceso

	WSHV (t/m ³ .h)	0,42
5	Velocidad de alimentación (kg/h)	24
	Presión manométrica total (bares)	169
	Temperatura media del reactor (°C)	453
	Relación gas/líquido (m ³ estándar/litro)	955
	Velocidad superficial del gas (primer reactor de entrada) (cm/s)	7,48
10	Tamaño medio de partículas (µm)	200-300
	Concentración de aditivo orgánico (% en peso)	1,5
	Concentración de níquel en el catalizador (ppm en peso)	92
	Concentración de molibdeno en el catalizador (ppm en peso)	350

Conversiones

15	X _{500°C⁺} (% en peso)	91,92
	X _{asfalteno} (% en peso)	93,6
	X _{microcarbono} (% en peso)	89,36
	X _{asfalteno} / X _{500°C⁺}	1,0

Otros parámetros

20	HDS (% en peso)	77,1
	HDN (% en peso)	7,9
	HDO (% en peso)	40,6
	HDNi (% en peso)	99,3
	HDV (% en peso)	99,9
25	HDMO (% en peso)	100,0

30 En el caso de 0,73 t/día las condiciones fueron: presión manométrica total de 169 bares, relación de gas a líquido (H₂/líquido) de 555 m³ estándar/litro, velocidad del gas 7,57 cm/s, aditivo orgánico a una concentración de 1,5% en peso y con un tamaño de partículas entre 200 y 300 µm e inyección de un catalizador ultradispersado para alcanzar 92 ppm en peso de níquel y 350 ppm en peso de molibdeno dentro del reactor. Estas condiciones se mantuvieron durante 6 días.

La temperatura media dentro del reactor fue 462°C. La conversión media del residuo alcanzada en estas condiciones fue 91,2% en peso y la conversión de los asfaltenos fue 83,7% en peso.

Los resultados para estas condiciones se resumen en la siguiente tabla:

Características de la carga de alimentación

35	Densidad API (15°C)	2,04
	Residuo a 500°C ⁺ (% en peso)	97,60
	Asfaltenos (insolubles en heptano) (% en peso)	21,63
	Contenido de metales (V + Ni) (ppm en peso)	462
	Azufre (% en peso)	6,56

Variables del proceso

	WSHV (t/m ³ .h)	0,73
	Velocidad de alimentación (kg/h)	42
	Presión manométrica total (bares)	169
5	Temperatura media del reactor (°C)	462
	Relación gas/líquido (m ³ estándar/litro)	555
	Velocidad superficial del gas (primer reactor de entrada) (cm/s)	7,57
	Tamaño medio de partículas (µm)	200-300
	Concentración de aditivo orgánico (% en peso)	1,5
10	Concentración de níquel en el catalizador (ppm en peso)	92
	Concentración de molibdeno en el catalizador (ppm en peso)	350

Conversiones

	X _{500°C⁺} (% en peso)	91,21
	X _{asfalteno} (% en peso)	83,72
15	X _{microcarbono} (% en peso)	84,30
	X _{asfalteno} / X _{500°C⁺}	0,9

Otros parámetros

	HDS (% en peso)	75,01
	HDN (% en peso)	11,32
20	HDO (% en peso)	41,83
	HDNi (% en peso)	98,87
	HDV (% en peso)	99,84
	HDMO (% en peso)	100,0

Ejemplo 3

25 Siguiendo el esquema representado en la figura 2, se realizó el siguiente experimento.

Este tercer ensayo se realizó usando una muestra de residuo de vacío (VR) de aceites venezolanos que comprendían Merey, Santa Bárbara, cera Anaco y Mesa.

30 Este VR se alimentó a una planta piloto con una capacidad total de 10 BPD, con el mismo reactor de columna en suspensión, de burbujeo, sin componentes internos del ejemplo 1, con un control de la temperatura basado en un sistema de precalentador e inyección de gas frío.

En este ensayo el reactor funcionó a dos velocidades espaciales diferentes de 0,4 y 0,5 t/m³.h, cambiando el catalizador y la concentración de sólidos. Durante este ensayo se usaron tres reactores verticales en suspensión conectados en serie. La planta estuvo funcionando en continuo durante 39 días.

35 En el caso de 0,4 t/m³.h se cambiaron la velocidad espacial y las concentraciones de sólidos, catalizadores y sulfuro amónico. En la siguiente tabla se resumen los resultados.

Características de la carga de alimentación

Densidad API (15°C)	5,1
Residuo a 500°C ⁺ (% en peso)	94,83
Asfaltenos (IP-143) (% en peso)	16

ES 2 548 589 T3

	Contenido de metales (V + Ni) (ppm en peso)	578				
	Azufre (% en peso)	3,2				
	Variables del proceso					
	WSHV (t/m ³ .h)	0,4				
5	Velocidad de alimentación (kg/h)	24				
	Presión manométrica total (bares)	169				
	Temperatura media del reactor (°C)	451	451	453	453	452
	Relación gas/líquido (m ³ estándar/litro)	816				
	Velocidad superficial del gas (primer reactor de entrada) (cm/s)	5,82				
10	Tamaño de partículas (µm)	212-850				
	Concentración de sulfuro amónico (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	4,47
	Concentración de aditivo orgánico (% en peso)	1,5	2	2	2	2
	Concentración de níquel en el catalizador (ppm en peso)	100	100	118	132	132
	Concentración de molibdeno en el catalizador (ppm en peso)	400	400	450	500	500
15	Conversiones					
	X _{500°C} ⁺ (% en peso)	82,8	81,8	83,9	85,2	85,4
	X _{asfalteno} (% en peso)	80,4	74,9	75,4	75,7	76,1
	X _{microcarbono} (% en peso)	74,7	80,8	79,2	82,9	83,7
	X _{asfalteno} / X _{500°C} ⁺	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
20	Otros parámetros					
	HDS (% en peso)	63,4				
	HDN (% en peso)	40,7				
	HDO (% en peso)	51,5				
	Las condiciones operativas y los resultados a una velocidad espacial de 0,5 t/m ³ .h se presentan en la siguiente tabla:					
25	Características de la carga de alimentación					
	Densidad API (15°C)	5,1				
	Residuo a 500°C ⁺ (% en peso)	94,83				
	Asfaltenos (IP-143) (% en peso)	16				
	Contenido de metales (V + Ni) (ppm en peso)	578				
30	Azufre (% en peso)	3,2				
	Variables del proceso					
	WSHV (t/m ³ .h)	0,5				
	Velocidad de alimentación (kg/h)	30				
	Presión manométrica total (bares)	169				
35	Temperatura media del reactor (°C)	456				
	Relación gas/líquido (m ³ estándar/litro)	816				
	Velocidad superficial del gas (primer reactor de entrada) (cm/s)	-				

Tamaño de partículas (μm)	212-850
Concentración de aditivo orgánico (% en peso)	1,5
Concentración de níquel en el catalizador (ppm en peso)	100
Concentración de molibdeno en el catalizador (ppm en peso)	400

5 **Conversiones**

$X_{500^{\circ}\text{C}^+}$ (% en peso)	82,9
$X_{\text{asfalteno}}$ (% en peso)	79,6
$X_{\text{microcarbone}}$ (% en peso)	72,4
$X_{\text{asfalteno}} / X_{500^{\circ}\text{C}^+}$	1,0

10 **Ejemplo 4**

Siguiendo el esquema representado en la figura 2, se realizó el siguiente experimento.

Este ejemplo se realizó usando una muestra de residuo de vacío (VR) de petróleo venezolano, Merey/Mesa.

Este VR se alimentó a una planta piloto con una capacidad total de 10 BPD, con el mismo reactor de columna en suspensión, de burbujeo, sin componentes internos, usado en el ejemplo 1, con un control de la temperatura basado en un sistema de precalentador e inyección de gas frío.

En este ensayo el reactor funcionó a una velocidad espacial de $0,4 \text{ t/m}^3\cdot\text{h}$, usando tres reactores verticales en suspensión conectados en serie.

El reactor estuvo funcionando a una presión manométrica total de 169 bares, una relación de gas a líquido ($\text{H}_2/\text{líquido}$) de 1.141 m^3 estándar/litro y una velocidad del gas $6,4 \text{ cm/s}$.

Se añadió a la carga de alimentación un aditivo orgánico a una concentración de 1,5% en peso y con un tamaño de partículas entre 212 y $850 \mu\text{m}$. En estas condiciones se inyectó al proceso un catalizador ultradispersado para obtener dentro del reactor 132 ppm en peso de níquel y 500 ppm en peso de molibdeno. La planta estuvo funcionando en continuo durante 21 días.

La temperatura media dentro del reactor fue $452,1^{\circ}\text{C}$. La conversión media del residuo alcanzada en estas condiciones fue 80,9% en peso y la conversión de los asfaltenos fue 76,5% en peso.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Características de la carga de alimentación

Densidad API (15°C)	5,0
Residuo a 500°C^+ (% en peso)	96,3
Asfaltenos (IP-143) (% en peso)	19,3
Contenido de metales (V + Ni) (ppm en peso)	536
Azufre (% en peso)	3,28

Variables del proceso

WSHV ($\text{t/m}^3\cdot\text{h}$)	0,4
Velocidad de alimentación (kg/h)	24
Presión manométrica total (bares)	170
Temperatura media del reactor ($^{\circ}\text{C}$)	452,1
Relación gas/líquido (m^3 estándar/litro)	1.141
Velocidad superficial del gas (primer reactor de entrada) (cm/s)	6,4
Tamaño medio de partículas (μm)	212-850

ES 2 548 589 T3

Concentración de aditivo orgánico (% en peso)	1,5
Concentración de níquel en el catalizador (ppm en peso)	132
Concentración de molibdeno en el catalizador (ppm en peso) 500	

Conversiones

5	$X_{500^{\circ}\text{C}}^{+}$ (% en peso)	80,9
	$X_{\text{asfalteno}}$ (% en peso)	76,5
	$X_{\text{microcarbono}}$ (% en peso)	75,0
	$X_{\text{asfalteno}} / X_{500^{\circ}\text{C}}^{+}$	0,9

Otros parámetros

10	HDS (% en peso)	47,4
	HDN (% en peso)	22,7
	HDO (% en peso)	14,3
	HDV (% en peso)	98,4
	HDNi (% en peso)	98,6

15 Productos

15	Nafta (IBP-200°C) (% en peso)	13,5
	Destilados medios (200-353°C) (% en peso)	22,5
	VGO (343-500°C) (% en peso)	43,1
	Productos líquidos (% en peso)	79,1
20	$C_1 - C_4$ (% en peso)	5,4

Los ejemplos anteriores demuestran los excelentes resultados obtenidos usando el proceso de acuerdo con la invención.

25 La presente memoria se presenta como detalles de una realización preferida. Se debe apreciar que esta realización específica se proporciona con fines ilustrativos y que no se debe considerar que la realización descrita limite en modo alguno el alcance de la presente invención que, en su lugar, queda definida por las reivindicaciones especificadas a continuación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de hidroconversión, que comprende alimentar una carga de alimentación pesada que contiene por lo menos un metal de la carga de alimentación seleccionado del grupo que consiste en vanadio y níquel, una emulsión preparada de catalizador que contiene por lo menos un metal de los grupos 8-10 y por lo menos un metal del grupo 6, hidrógeno y un aditivo orgánico a una zona de hidroconversión bajo condiciones de hidroconversión para producir un producto de hidrocarburos de mejor calidad y un material carbonáceo sólido que contiene el citado metal de los grupos 8-10, el citado metal del grupo 6 y el citado por lo menos un metal de la carga de alimentación,
- en el que el aditivo orgánico comprende partículas de cok que tienen un tamaño de partículas entre 0,1 y 200 μm , en el que el aditivo orgánico actúa como compuesto que fija el catalizador y metales de la carga de alimentación,
- 10 en el que el aditivo orgánico se añade a la carga de alimentación pesada para proporcionar una mezcla de carga de alimentación-aditivo
- en el que la emulsión del catalizador se añade a la mezcla de carga de alimentación-aditivo para proporcionar una mezcla de carga de alimentación-aditivo,
- 15 en el que se añade hidrógeno a la mezcla de carga de alimentación-aditivo para proporcionar una mezcla de reaccionantes que se alimenta a la zona de hidroconversión,
- en el que el producto de hidrocarburos de mejor calidad comprende una fase de vapor y una fase sólida-líquida que comprende el material carbonáceo sólido y residuo no convertido,
- en el que la fase de vapor se alimenta a una unidad secuencial de hidroprocesamiento para una mejora complementaria de la calidad, y
- 20 en el que la fase sólida-líquida se alimenta a una torre de separación en vacío para separar de la carga de alimentación pesada los materiales más ligeros remanentes, y el material carbonáceo sólido se alimenta a una unidad de recuperación de metales.
- 25 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además las etapas de triturar y tamizar un cok bruto para producir partículas de cok bruto, y tratar térmicamente las partículas de cok bruto para producir las partículas de cok a usar como aditivo orgánico.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidroconversión produce un residuo no convertido que contiene el citado material carbonáceo sólido, y en el que el citado material carbonáceo sólido procedente del citado residuo no convertido tiene un contenido de carbono entre 85 y 93% en peso.
- 30 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las condiciones de hidroconversión comprenden una presión manométrica del reactor entre 130 y 230 bares y una temperatura del reactor entre 430 y 470°C.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la emulsión del catalizador y la carga de alimentación pesada se alimentan al reactor en cantidades que proporcionan una relación ponderal de metales del catalizador a carga de alimentación pesada entre 50 y 1.000 ppm en peso.
- 35 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la carga de alimentación pesada se somete a las condiciones de hidroconversión sin ningún pretratamiento.

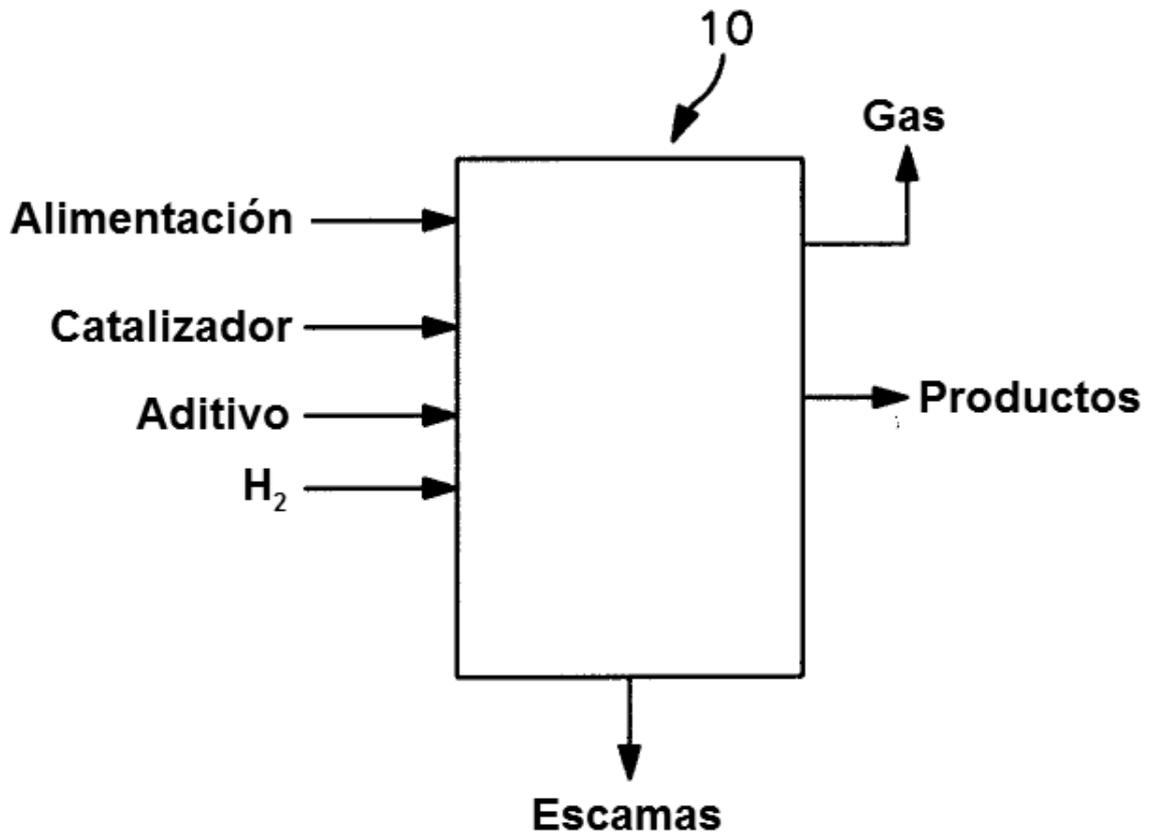


FIG. 1

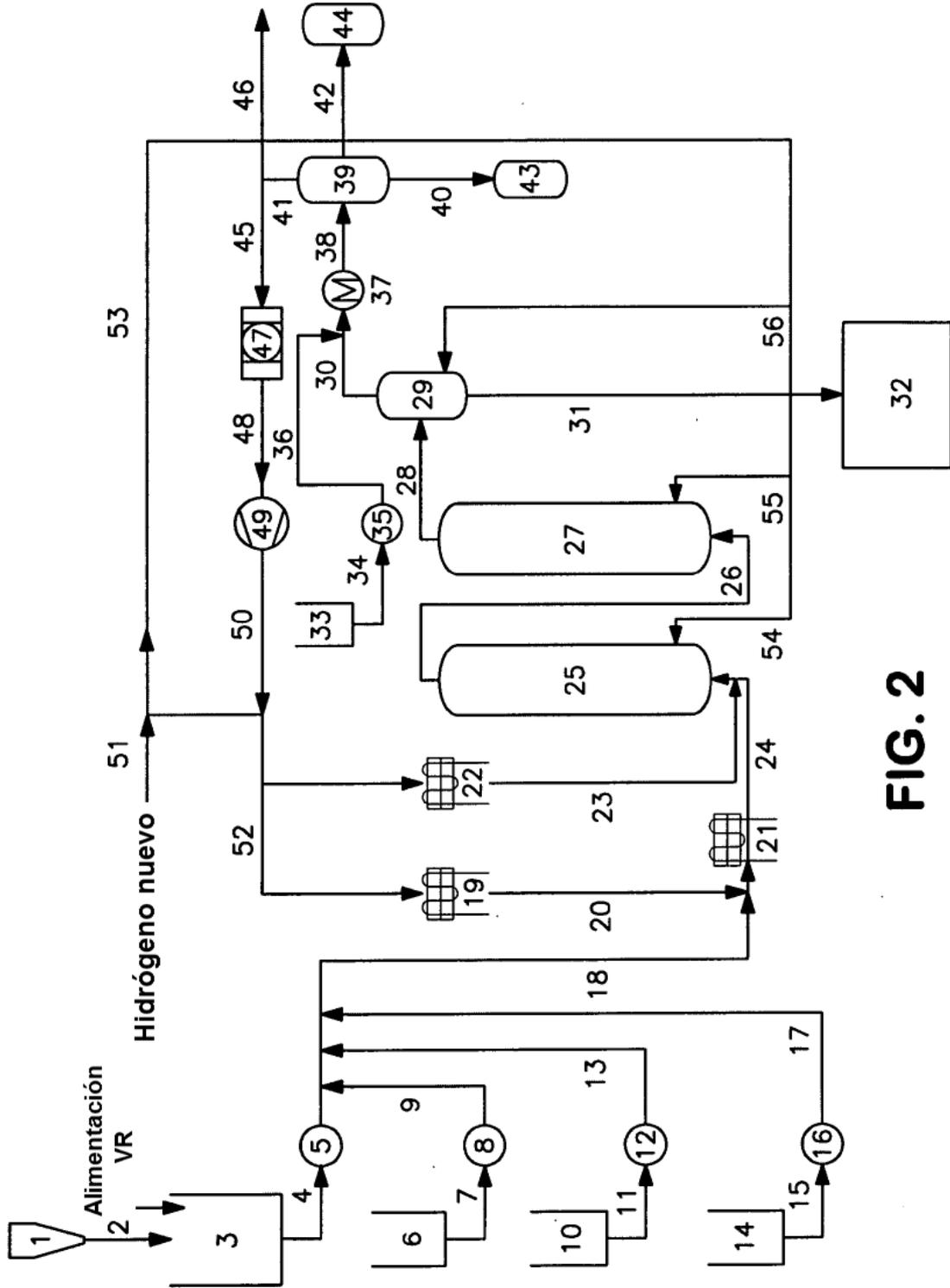


FIG. 2