

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 903**

51 Int. Cl.:

C10G 65/04 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2012 E 12799240 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2788458**

54 Título: **Método de hidroconversión de cargas petrolíferas en lechos fijos para la producción de combustibles derivados del petróleo con bajo contenido de azufre**

30 Prioridad:

07.12.2011 FR 1103758

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

11.01.2016

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**WEISS, WILFRIED;
GUIBARD, ISABELLE y
DASTILLUNG, RÉJANE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 555 903 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

Método de hidroconversión de cargas petrolíferas en lechos fijos para la producción de combustibles derivados del petróleo con bajo contenido de azufre

5

La presente invención se refiere al refinado y la conversión de fracciones pesadas de hidrocarburos que contienen, entre otros, impurezas de azufre. Esta se refiere de forma más particular a un método de conversión de cargas pesadas petrolíferas para la producción de bases de combustibles derivados del petróleo de tipo destilado al vacío, residuo atmosférico y residuo vacío, en particular de bases de combustibles derivados del petróleo para depósito de combustible, con bajo contenido de azufre. El método de acuerdo con la invención también permite producir destilados atmosféricos (nafta, queroseno y gasóleo), destilados al vacío y gases ligeros (C1 a C4).

10

Mientras que la industria terrestre estaba sometida a un reglamento estricto con respecto a los niveles de azufre contenidos en las bases de carburante (gasolina, gasóleo) durante las últimas décadas, el contenido de azufre en los combustibles era poco restrictivo hasta el momento actual. De hecho, los combustibles que existen actualmente en el mercado contienen hasta un 4,5 % en peso de azufre. De esto resulta que los barcos se han convertido en la principal fuente de emisión de dióxido de azufre (SO₂).

15

Con el fin de reducir sus emisiones, la Organización Marítima Internacional ha presentado recomendaciones en términos de especificaciones con respecto a los combustibles marinos. Estas recomendaciones se declinan en la versión 2010 de la norma ISO 8217 (Anexo VI del convenio MARPOL). La especificación con respecto al azufre se centra de ahora en adelante en las emisiones de SO_x y como resultado una recomendación de contenido de azufre equivalente a uno inferior o igual a un 0,5 % para el futuro. Otra recomendación muy restrictiva es el contenido de sedimentos después del envejecimiento de acuerdo con la norma ISO 10307-2 que debe ser inferior o igual a un 0,1 % en peso. Del mismo modo, la viscosidad debe ser inferior o igual a 380 cSt (50 °C).

20

25

La presente invención permite producir bases de combustibles derivados del petróleo, en particular bases de combustibles derivados del petróleo para depósito de combustible, que respeten las recomendaciones del convenio MARPOL. La presente invención también permite obtener bases de carburantes.

30

En el estado de la técnica se conocen métodos de conversión de cargas petrolíferas en lecho fijo que comprenden una primera etapa de hidrodeshidrogenación (HDM) a continuación una etapa de hidrocrackeo (HCK), a continuación una etapa de hidrodeshidrosulfuración (HDS).

35

La solicitud EP1600491 describe un método de conversión de petróleo crudo o de petróleo crudo reducido que comprenden la primera etapa de HDM en lecho fijo, a continuación una etapa de HCK, a continuación una etapa de HDS dirigida a producir bases de carburantes (queroseno y gasóleo) de bajo contenido de azufre.

40

La solicitud FR2950072 también describe un método de conversión de petróleo crudo o de petróleo crudo reducido que comprende una primera etapa de HDM en lecho fijo, a continuación una etapa de HCK, a continuación una etapa de HDS. Este método comprende uno o varios sistemas de reactores permutables.

Ninguna de estas solicitudes describe la producción de un combustible derivado del petróleo pesado que responda a las nuevas recomendaciones.

45

La presente invención adapta y mejora los métodos de conversión que se describen en el estado de la técnica para la producción de bases de combustibles derivados del petróleo en particular con bajo contenido de azufre, y también para la producción de destilados atmosféricos y/o destinados al vacío.

50

De forma más particular, la invención se refiere a un método de conversión de una carga de hidrocarburo que tiene un contenido de azufre de al menos un 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 300 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C en el que:

a) dicha carga se somete a un tratamiento de hidrodeshidrogenación en una sección de hidrodeshidrogenación (HDM) en lecho fijo que comprende una o varias zonas de hidrodeshidrogenación en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad de hidrodeshidrogenación también en lechos fijos, colocadas en serie para su uso de forma cíclica que consiste en la repetición sucesiva de las etapas a¹) y a²) que se definen a continuación:

55

a¹) una etapa, en la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto de durante un periodo de tiempo al menos igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de entre ellas,

60

a²) una etapa, durante la que se cortocircuita la zona de seguridad desactivada y/o bloqueada y el catalizador que está contenido en ella se regenera y/o reemplaza con catalizador recién preparado, y durante la que se usa(n) la o las otras zona(s) de seguridad, y

a³) una etapa, durante la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto, siendo reconectada la zona de seguridad cuyo catalizador se regeneró en el transcurso de la etapa precedente y siendo dicha etapa seguida

65

durante un periodo de tiempo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de las zonas de seguridad,

b) al menos una parte del efluente desmetalizado al menos en parte se hidrocraquea en una sección de hidrocraqueo (HCK) que contiene al menos un catalizador de hidrocraqueo en lecho fijo,

c) al menos una parte del efluente hidrocraqueado en parte se somete a un fraccionamiento que permite obtener una fracción ligera y una fracción pesada,

d) al menos una parte de dicha fracción pesada se hidrodesulfura en una sección de hidrodesulfuración (HDS) que contiene al menos un catalizador de hidrodesulfuración en lecho fijo, y en la que se vuelve a inyectar hidrógeno.

La primera etapa comprende la HDM de la carga en lecho fijo. El objetivo principal de la HDM es reducir ligeramente el contenido de metales, y además una primera parte del azufre y otras impurezas. La HDM por lo general se realizará antes de una etapa posterior de HDS con el fin de proteger los catalizadores de HDS sensibles a los metales. La sección de HDM comprende zonas de seguridad de hidrodesmetalización (o reactores permutables) que permiten aumentar el ciclo de funcionamiento.

El efluente obtenido en la etapa de HDM se somete a continuación a una etapa de HCK en lecho fijo que permite transformar la carga en cortes más ligeros en particular en los destilados buscados (nafta, queroseno y gasóleo). Por lo tanto, esta etapa permite producir las bases de carburante buscadas.

Una de las etapas fundamentales del método consiste en realizar un fraccionamiento entre la etapa de HCK y la etapa de HDS con el fin de separar las fracciones más ligeras (nafta, gasóleo, y también los gases tales como NH₃, H₂S, C1 a C4) de la fracción pesada. La etapa de separación también permite minimizar la fracción a desulfurar en el lecho fijo. De este modo, el dimensionamiento de la sección de HDS puede ser menos importante. Del mismo modo, se evita el sobrecraqueo de las fracciones ligeras y por lo tanto una pérdida de rendimiento de bases de carburantes.

La etapa de fraccionamiento también permite separar el H₂S contenido en la fracción ligera. La eliminación del H₂S es ventajosa con el fin de minimizar su concentración (y por lo tanto de minimizar la presión parcial del H₂S) en la sección de HDS. De hecho, una concentración de H₂S demasiado grande puede tener un efecto inhibitor sobre los catalizadores de HDS.

Para conseguir el contenido de azufre en la fracción pesada inferior o igual a un 0,5 % en peso, el HDS se debe dirigir. De hecho, los compuestos de azufre presentes en la carga de hidrocarburo generalmente se concentran en los intervalos de ebullición más elevados. Por lo tanto, la fracción pesada es tanto más resistente al HDS que experimenta una etapa de hidrocraqueo que la hace incluso más resistente.

Con el fin de facilitar el HDS, hay que trabajar a presión parcial de hidrógeno elevada (ppH₂) (es decir, a concentración de hidrógeno más elevada en el gas) lo que es posible a través de la etapa de fraccionamiento corriente arriba que elimina los compuestos ligeros (gasóleo, queroseno, nafta y gases tales como NH₃, H₂S, C1 a C4, y también hidrógeno) y evitar la dilución del H₂ en la etapa de HDS. Para aumentar esta presión parcial, el hidrógeno se vuelve a inyectar después del fraccionamiento con la fracción pesada en la etapa de HDS. De este modo se obtienen bases de combustibles derivados del petróleo lo suficientemente desulfuradas como para responder a las recomendaciones.

De acuerdo con una variante del método, el efluente obtenido después del HDS se puede someter a una etapa de separación (etapa e) a partir de la que se recupera normalmente al menos una fracción de bases de carburantes (nafta, queroseno, gasóleo) y fracciones pesadas tales como el destilado al vacío, el residuo al vacío o el residuo atmosférico que constituyen las bases de combustibles derivados del petróleo.

Las bases de combustibles derivados del petróleo producidas con el método de acuerdo con la invención tienen un contenido de azufre inferior o igual a un 0,5 % en peso. Además, si la base de combustible derivado del petróleo está formada por el destilado al vacío obtenido del método, el contenido de azufre puede ser de aproximadamente un 0,1 % en peso.

De acuerdo con una variante del método, una parte de al menos una de las fracciones pesadas obtenidas con el presente método se puede enviar a una sección de craqueo catalítico (etapa f) en la que se trata en condiciones que permiten producir entre otros un aceite de corte ligero (LCO o "light cycle oil" de acuerdo con la terminología anglosajona) y un aceite de corte pesado (HCO o "heavy cycle oil" de acuerdo con la terminología anglosajona). Estos aceites se pueden usar como agente de fluidez para sus mezclas con las bases de combustibles derivados del petróleo obtenidas con el método de acuerdo con la invención para constituir el combustible derivado del petróleo con el fin de obtener la viscosidad deseada.

Descripción detallada

La carga

Las cargas tratadas en el método de acuerdo con la invención se eligen de forma ventajosa entre residuos atmosféricos, residuos al vacío obtenidos por destilación directa, petróleos crudos, petróleos crudos reducidos, aceites desasfaltados, residuos obtenidos de los métodos de conversión tales como por ejemplo los que provienen de la coquefacción, de una hidroconversión en lecho fijo, en lecho burbujeante, o incluso el lecho móvil, los aceites pesados de cualquier origen y en particular los obtenidos de arenas o esquistos bituminosos, arenas bituminosas o sus derivados, esquistos bituminosos o sus derivados, solos o en mezcla.

Por lo general, las cargas tienen un contenido de azufre de al menos un 0,1 % en peso, a menudo de al menos un 1 % y muy a menudo de al menos un 2 %, es decir un 4 % o incluso un 7 % en peso. Por lo general, las cargas tienen una temperatura de ebullición inicial de al menos 300 °C y una temperatura de ebullición final de al menos 440 °C, preferentemente de al menos 500 °C.

De acuerdo con la presente invención, las cargas que se tratan son preferentemente residuos atmosféricos o residuos al vacío, o mezclas de estos residuos.

De forma ventajosa, estas cargas se pueden usar como tales o incluso diluidas con una cocarga de hidrocarburo o una mezcla de cocargas de hidrocarburo. La cocarga introducida con la carga se puede elegir entre fracciones de gasóleo o destilado al vacío obtenidos de la destilación por el método de conversión tal como un método de craqueo catalítico, de viscorreducción, o de coquefacción. Estas cocargas también se pueden elegir entre los productos obtenidos de un método de craqueo catalítico en lecho fluido, un aceite de corte ligero (LCO), un aceite de corte pesado (HCO), un aceite decantado o un residuo de craqueo catalítico en lecho fluido.

Las cocargas también pueden comprender de forma ventajosa cortes obtenidos del método de licuefacción de carbón o de biomasa, extractos aromáticos, o cualquier otro corte de hidrocarburo o incluso cargas no petrolíferas tales como derivados gaseosos y/o líquidos (que no contienen o que tienen pocos sólidos) de la conversión térmica (con o sin catalizador y con o sin hidrógeno) del carbón, de la biomasa como aceite de pirólisis o residuos industriales (como por ejemplo los polímeros reciclados) o incluso aceites vegetales, algas o animales.

Las cocargas se pueden introducir solas o en mezcla.

La etapa de hidrodesmetalización (HDM) (etapa a)

De acuerdo con la presente invención, la carga se somete a una etapa de HDM que comprende una o varias zonas de HDM en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad (o reactores permutables) de HDM también en lechos fijos.

La etapa de hidrodesmetalización se puede realizar de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, preferentemente entre 350 °C y 420 °C y con una presión absoluta comprendida entre 2 MPa y 35 MPa, preferentemente entre 10 MPa y 20 MPa. La temperatura se ajusta habitualmente en función del nivel de hidrodesmetalización deseado. Lo más a menudo, la WH se sitúa en un intervalo que varía de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹, y preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹. La cantidad de hidrógeno mezclado en la carga es habitualmente de 100 a 5000 normo metros cúbicos (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, lo más a menudo de 200 Nm³/m³ a 2000 Nm³/m³ y preferentemente de 300 Nm³/m³ a 1500 Nm³/m³. Habitualmente, la etapa de hidrodesmetalización se realiza de forma industrial o en uno o varios reactores de corriente de líquido descendente.

Para el método de acuerdo con la presente invención, lo más a menudo se usan catalizadores específicos adaptados a cada etapa.

Para realizar la HDM, el catalizador ideal debe ser apto para tratar los asfaltenos de la carga, siempre teniendo un alto poder de desmetalización asociado a una capacidad de retención de metales elevada y una gran resistencia a la formación de coque.

Los catalizadores de HDM de forma ventajosa son catalizadores que comprenden al menos un metal elegido entre el grupo que consiste en los metales de los grupos VIII (preferentemente níquel y/o cobalto) y VIB (preferentemente molibdeno y/o tungsteno), usarlos solos o en mezcla, sobre un óxido refractario poroso como soporte, siendo dichos soporte generalmente elegido entre el grupo formado por aluminio, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.

La fase activa inicial del catalizador colocado en la etapa de HDM está formada generalmente por níquel y molibdeno. Esta fase activa conocida por tener más capacidad de hidrogenación que una fase formada por cobalto y molibdeno permite limitar la formación de coque en la porosidad y de este modo la desactivación. Preferentemente, el catalizador de HDM comprende al menos un elemento de dopaje depositados sobre dicho catalizador y elegir entre el grupo formado por fósforo, boro y silicio.

Algunos catalizadores que se pueden usar en la etapa de HDM se indican por ejemplo en los documentos de patente EP113297, EP113284, US5221656, US5827421, US7119045, US622616 y US5089463. En los reactores permutables se usan preferentemente catalizadores de HDM.

También se puede usar un catalizador mixto que es activo en HDM y en HDS a la vez para la sección de HDM y para la sección de HDS tal como se describe en el documento de patente FR2940143. Previamente a la inyección de la carga, los catalizadores usados en el método de acuerdo con la presente invención se someten preferentemente a un tratamiento de sulfuración (*in situ* o *ex situ*).

El experto en la materia entiende fácilmente que en la etapa de HDM, se realizan principalmente reacciones de HDM pero de forma paralela también una parte de las reacciones de HDS acompañadas por reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN), hidrogenación, hidrodeshidroxigenación, hidrodeshidrogenación, hidroisomerización, hidrodeshidrogenación, hidrocrackeo, hidrodeshidrogenación y reducción del carbono Conradson. Del mismo modo, en la etapa de HDS, se realizan principalmente reacciones de HDS acompañadas por reacciones que se han mencionado anteriormente. Esto también valdría para el hidrocrackeo en el que se realizan principalmente reacciones de HCK, acompañadas de reacciones que se han mencionado anteriormente.

De acuerdo con la invención, la etapa de hidrodeshidrogenación en lecho fijo usa un sistema de reactores permutables (o zonas de seguridad) corriente arriba de los reactores principales del hidrot ratamiento. De forma más particular, la etapa de hidrodeshidrogenación comprende una o varias zonas de hidrodeshidrogenación en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad de hidrodeshidrogenación también en lechos fijos, colocadas en serie para su uso de forma cíclica que consiste en la repetición sucesiva de las etapas a") y a") que se definen a continuación:

a) una etapa, en la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto de durante un periodo de tiempo al menos igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de entre ellas,

a") una etapa, durante la que se cortocircuita la zona de seguridad desactivada y/o bloqueada y el catalizador que está contenido en ella se regenera y/o reemplaza por catalizador recién preparado, y durante la que se usa(n) la o las otras zona(s) de seguridad, y

a") una etapa, durante la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto, siendo la zona de seguridad cuyo catalizador se regeneró y/o reemplazó en el transcurso de la etapa precedente recolectada y siendo dicha etapa seguida durante un periodo de tiempo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de las zonas de seguridad.

Preferentemente, después de la regeneración y/o el reemplazo del catalizador de un reactor, este reactor se reconecta corriente abajo del reactor en funcionamiento.

El sistema de reactores permutables se conoce por los documentos de patentes FR2681871, FR2784687 y EP1343857. La función de los reactores permutables es proteger los reactores principales de hidrot ratamiento corriente abajo evitando o retrasando el bloqueo y/o la desactivación en estos reactores. De hecho, un problema que se encuentra durante el uso de de lechos fijos es el bloqueo que se produce debido a los asfaltenos y sedimentos contenidos en la carga. Otro problema es la desactivación del catalizador debido al importante depósito de metales que se produce durante las reacciones de hidrot ratamiento. Los reactores permutables se usan de este modo para aumentar el ciclo de funcionamiento de la unidad permitiendo, durante un cierto periodo de tiempo, el reemplazo del catalizador desactivado y/o bloqueado únicamente en los reactores permutables que funcionan de forma cíclica sin detener toda la unidad.

El tiempo de desactivación y/o de bloqueo varía en función de la carga, las condiciones de funcionamiento de la etapa de hidrodeshidrogenación y del o de los catalizadores usados. Este se expresa de manera general por una caída del rendimiento catalítico (un aumento de la concentración de metales y/u otras impurezas en el efluente), un aumento de la temperatura necesaria para el mantenimiento de una actividad del catalizador o, en el caso específico de un bloqueo, mediante un aumento significativo de la pérdida de carga. La pérdida de carga, Δp , que expresa un grado de bloqueo, se mide continuamente durante todo el ciclo sobre cada una de las zonas y se puede definir mediante un aumento de la presión resultante del paso parcialmente bloqueado del flujo a través de la zona. Del mismo modo, la temperatura se mide continuamente durante todo el ciclo sobre cada una de las dos zonas.

Con el fin de definir un tiempo de desactivación y/o de bloqueo, el experto en la materia define previamente un valor máximo tolerable de la pérdida de carga Δp y/o de la temperatura en función de la carga a tratar, condiciones de funcionamiento y catalizadores elegidos, y a partir de la que se tiene que proceder a la desconexión de la zona de seguridad. El tiempo de desactivación y/o de bloqueo se define también como el tiempo en el que se alcanza el valor límite de la pérdida de carga y/o de la temperatura. En el caso de un método de hidrot ratamiento de fracciones pesadas, el valor límite de la pérdida de carga se sitúa generalmente entre 0,3 MPa y 1 MPa (3 bares y 10 bares), preferentemente entre 0,5 MPa y 0,8 MPa (5 bares y 8 bares). El valor límite de la temperatura se sitúa generalmente entre 400 °C y 430 °C, correspondiendo la temperatura, aquí y en la continuación del texto, a la temperatura media medida del lecho catalítico.

Las condiciones de funcionamiento de los reactores permutables son generalmente idénticas a las de los reactores de hidrot ratamiento principales. El valor de la WH de cada reactor permutable en funcionamiento es preferentemente de 0,25 h⁻¹ a 4 h⁻¹ y lo más a menudo de 1 h⁻¹ a 2 h⁻¹. El valor de WH global de los reactores permutables y la de cada reactor se dirige con el fin de conseguir el máximo de HDM siempre controlando la temperatura de reacción (imitación de la exotermia).

- En una forma de realización preferente, se usa una sección de acondicionamiento del catalizador que permite la permutación en marcha de estas zonas de seguridad, es decir, sin detener el funcionamiento de la unidad : en primer lugar, un sistema que funciona a presión moderada (de 1 MPa a 5 MPa, preferentemente de 1,5 MPa a 2,5 MPa) permite asegurar las operaciones siguientes en el reactor de seguridad desconectado: lavado, separación, refrigeración, antes de la descarga del catalizador usado ; a continuación calentamiento y sulfuración después de la carga del catalizador recién preparado ; a continuación otro sistema de presurización/despresurización y de llaves de paso-compuertas de tecnología apropiada permite permutar de forma eficaz de estas zonas de seguridad sin parar la unidad, es decir, sin influir en el factor de funcionamiento, ya que todas las operaciones de lavado, separación, descarga del catalizador usado, recarga del catalizador recién preparado, calentamiento, población se realizan en el reactor o zona de seguridad desconectados. De forma alternativa, en la sección de acondicionamiento se puede usar un catalizador previamente sulfurado con el fin de simplificar el procedimiento de permutación en marcha. El efluente que sale de los reactores permutables se envía a continuación a los reactores de hidrot ratamiento principales.
- De acuerdo con otra variante, la carga que atraviesa, a la entrada de cada zona de seguridad, una placa de filtro situada corriente arriba del o de los lecho(s) catalítico(s) contenidos en la zona de seguridad. Esta placa de filtro, que se describe en el documento de patente FR2889973, permite atrapar las partículas de obstrucción contenidas en la carga por medio de una placa distribuidora específica que comprende un medio de filtración.
- Además, de acuerdo con otra variante, la placa de filtración se puede instalar a la entrada de cada una de las zonas de HDM, de HCK y de HDS.
- De una manera general, cada zona de HDM, de HCK o de HDS o zona de seguridad contiene al menos un lecho catalítico (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, o 5 lechos catalíticos). Preferentemente, cada zona de seguridad contiene un lecho catalítico. Cada lecho catalítico contiene al menos una capa catalítica que contiene uno o varios catalizadores, precedido opcionalmente por al menos una capa inerte, por ejemplo de alúmina o de cerámica en forma de elementos extruídos, perlas o gránulos. Los catalizadores usados en el o los lecho(s) catalítico(s) pueden ser idénticos o diferentes.
- La etapa de hidrocraqueo (HCK) (etapa b)
- De acuerdo con la invención, al menos una parte y preferentemente la totalidad del efluente, desmetalizado al menos en parte, se hidrocraquea en una sección de HCK que contiene al menos un catalizador de HCK.
- De acuerdo con una variante preferente, la etapa de HCK comprende una o varias zonas de HCK en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad de HCK también en lechos fijos, colocadas en serie para su uso de forma cíclica. El funcionamiento de estas zonas de seguridad es idéntico al funcionamiento que se describe en el caso de la HDM. El sistema de reactores permutables corriente arriba de la sección de HCK permite aumentar el periodo de duración de los catalizadores de HCK. El catalizador así como las condiciones de funcionamiento de los reactores permutables de HCK son generalmente idénticos a los de los reactores principales de HCK.
- Además, de acuerdo con otra variante, se puede instalar una placa de filtro a la entrada de la sección de HCK, ya sea a la entrada de los reactores principales de HCK, ya sea a la entrada de los reactores permutables de HCK.
- La etapa de hidrocraqueo se puede realizar de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, preferentemente entre 350 °C y 420 °C y bajo una presión absoluta comprendida entre 2 MPa y 35 MPa, preferentemente entre 10 y 20 MPa. No más a menudo, la VVH está comprendida en un intervalo que varía de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹, y preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga del HCK es habitualmente de 100 a 5000 normo metros cúbicos (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, lo más a menudo de 200 Nm³/m³ a 2000 Nm³/m³ y preferentemente de 300 Nm³/m³ a 1500 Nm³/m³. Habitualmente, la etapa de hidrocraqueo se realiza de forma industrial en uno o varios reactores con corriente de líquido descendente.
- La tasa de conversión en la etapa de HCK es generalmente superior a un 20 %, preferentemente superior a un 30 %, de manera más preferente superior a un 35 %. Por lo general, es inferior a un 60 %. La tasa de conversión se define como la fracción másica de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior a 343 °C a la entrada de la sección de reacción menos la fracción másica de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior a 343 °C a la salida de la sección de reacción, todo dividido por la fracción másica de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior a 343 °C a la entrada de la sección de reacción.
- Para activar las reacciones de HCK propiamente dichas, dicho catalizador debe ser de forma ventajosa un catalizador bifuncional, que tenga una fase de hidrogenación con el fin de poder hidrogenación los compuestos aromáticos y realizar el equilibrio entre los compuestos saturados y las olefinas correspondientes y una fase ácida que permita promover las reacciones de hidroisomerización y de hidrocraqueo. El grupo funcional ácido lo proporcionan de forma ventajosa algunos soportes de grandes superficies (por lo general de 100 m².g⁻¹ a 800 m².g⁻¹) que presentan una acidez superficial, tales como las alúminas halogenadas (en particular, cloradas o fluoradas), las combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, las sílice-alúminas amorfas y las zeolitas. El grupo funcional de

5 hidrogenación lo proporciona de forma ventajosa uno o varios metales del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, tales como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, ya sea mediante una asociación de al menos un metal del grupo VIB de la clasificación periódica tales como molibdeno y tungsteno y al menos un metal no noble del grupo VIII (tales como níquel y cobalto). De forma ventajosa, el catalizador de hidrocrackeo también debe tener una resistencia elevada a las impurezas y a los asfaltenos debido al uso de una carga pesada.

10 Preferentemente, los catalizadores de HCK usados comprenden al menos un metal elegido entre el grupo formado por los metales de los grupos VIII y VIB, tomados solos o en mezcla, y un soporte que comprende de un 10 % a un 90 % en peso de una zeolita que contiene hierro y de un 90 % a un 10 % en peso de óxidos inorgánicos. El metal del grupo VIB usados se elige preferentemente entre tungsteno y molibdeno y el metal del grupo VIII se selecciona preferentemente entre níquel y cobalto. Los catalizadores de HCK se preparan preferentemente de acuerdo con el método de preparación que se describen la solicitud de patente japonesa nº 2289 419 (IKC) o en el documento de patente EP 0 384 186.

15 Algunos ejemplos de este tipo de catalizadores se describen en los documentos de patente JP 2966 985, JP 2908 959, JP 01 049399 y JP 61 028717, US 4 446 008, US 4 622,127, US 6 342 152, EP 0 537 500 y EP 0 622 118.

20 De acuerdo con otra variante preferente, el catalizador usado es un catalizador a base de níquel y tungsteno sobre un soporte de sílice-alúmina.

Previamente a la inyección de la carga, los catalizadores usados en el método de acuerdo con la presente invención se someten preferentemente a un tratamiento de sulfuración (*in situ* o *ex situ*).

25 La etapa de fraccionamiento (etapa c)

El efluente, hidrocrackeado al menos en parte, experimenta al menos una etapa de fraccionamiento, completada opcionalmente con otras etapas de fraccionamiento complementarias, que permiten separar al menos una fracción ligera y una fracción pesada.

30 Esta separación evita el sobrecraqueo de la fracción ligera en la etapa de HDS. También permite reducir la inversión económica en el reactor de HDS (menos carga a tratar, menos catalizador, ...) o aumentar el tiempo de permanencia en el reactor de HDS y por lo tanto mejorar la desulfuración. La separación permite eliminar en particular los gases ligeros y también permite maximizar la presión parcial de hidrógeno necesaria para una HDS profunda mediante reinyección de hidrógeno a continuación.

35 La etapa de fraccionamiento c) comprende preferentemente una separación ultrarrápida con un separador inter-etapas. La separación no se realiza de acuerdo con un punto de corte preciso, se parece más bien a un ultrarrápido. Si hubiera que hablar en términos de punto de corte, se podría decir que se sitúa entre 200 °C y 450 °C.

40 La etapa de fraccionamiento se puede completar de forma ventajosa con cualquier método conocido por el experto en la materia tal como, por ejemplo, combinación de uno o varios separadores de alta y/o baja presión, y/o etapas de destilación y/o separación a alta y/o baja presión, y/o etapas de extracción de líquido/líquido, y/o etapas de separación de sólido/líquido y/o etapas de centrifugación.

45 De acuerdo con una variante, al menos una parte y preferentemente la totalidad de la fracción pesada se envía a continuación a la etapa de hidrodesulfuración.

50 De acuerdo con otra variante, la etapa de fraccionamiento comprende además una destilación atmosférica de la fracción pesada que permite obtener un destilado atmosférico y un residuo atmosférico.

55 De acuerdo con otra variante, la etapa de fraccionamiento comprende además una destilación al vacío del residuo atmosférico o de la fracción pesada obtenida de la separación ultrarrápida que permite obtener un destilado al vacío y un residuo al vacío.

60 Por lo tanto, la fracción pesada se fracciona por destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel y una fracción de residuo atmosférico. Al menos una parte de la fracción de residuo atmosférico también se puede fraccionar por destilación al vacío en una fracción destinado al vacío y una fracción de residuo al vacío. Al menos una parte de la fracción de residuo al vacío y/o de la fracción de residuo atmosférico se envía de forma ventajosa a la etapa de hidrodesulfuración.

65 Las fracciones obtenidas en la etapa de fraccionamiento que no se envían en la etapa de HDS (tales como la fracción ligera obtenida de la separación ultrarrápida o la fracción de destilado atmosférico o incluso la fracción de destilado al vacío) pueden experimentar tratamientos posteriores en el futuro.

La etapa de hidrodesulfuración (HDS) (etapa d)

De acuerdo con la invención, al menos una parte y preferentemente la totalidad de la fracción pesada obtenida después de la etapa de fraccionamiento se desulfura en una sección de HDS en lecho fijo que contiene al menos un catalizador de HDS. Esta fracción pesada sometida a la etapa de HDS puede ser, ya sea al menos una parte de la fracción pesada obtenida por una separación ultrarrápida del efluente al menos hidrocraqueado en parte, ya sea al menos una parte del residuo atmosférico obtenido por destilación atmosférica, ya sea al menos una parte del residuo al vacío obtenido por destilación al vacío, o incluso una mezcla de estas fracciones.

De acuerdo con una variante preferente, dicha fracción pesada se somete a un tratamiento de hidrodesulfuración en una sección de hidrodesulfuración en lecho fijo que comprende una o varias zonas de hidrodesulfuración en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad de hidrodesulfuración también en lechos fijos, colocadas en serie para su uso de forma cíclica que consiste en la repetición sucesiva de las etapas d") y d''') que se definen a continuación:

d") una etapa, en la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto de durante un periodo de tiempo al menos igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de entre ellas,

d'') una etapa, durante la que se cortocircuita la zona de seguridad desactivada y/o bloqueada y el catalizador que está contenido en ella se regenera y/o reemplaza por catalizador recién preparado, y durante la que se usa(n) la o las otras zona(s) de seguridad, y

d''') una etapa, durante la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto, siendo reconectada la zona de seguridad cuyo catalizador se regeneró en el transcurso de la etapa precedente y siendo dicha etapa seguida durante un periodo de tiempo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de las zonas de seguridad.

El funcionamiento de estas zonas de seguridad es idéntico al funcionamiento que se describe en el caso de la HDM. El catalizador, así como las condiciones de funcionamiento de los reactores permutables de HDS son generalmente idénticos a los de los reactores principales de HDS.

El sistema de reactores permutables corriente arriba de la sección de HDS permite proteger los catalizadores de HDS y prolonga su periodo de duración. De hecho, durante el hidrocraqueo, y en particular cuando la conversión es elevada, se pueden formar sedimentos (asfaltenos precipitados) en la fracción pesada. Es ventajoso eliminarlos en los reactores permutables de HDS antes de realizar la HDS en los reactores principales con el fin de evitar cualquier bloqueo de los lechos fijos de la sección principal. También es ventajoso eliminar los para conseguir la recomendación de un contenido de sedimentos después de envejecimiento inferior o igual a un 0,1 % en peso para las bases de combustible derivado del petróleo.

Además, de acuerdo con otra variante, se puede instalar una placa de filtro a la entrada de la sección de HDS, ya sea a la entrada de los reactores principales de HDS, ya sea a la entrada de los reactores permutables de HDS.

La etapa de hidrodesulfuración se puede realizar de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, preferentemente entre 350 °C y 420 °C y con una presión absoluta comprendida entre 2 MPa y 35 MPa, preferentemente entre 10 MPa y 20 MPa. Lo más a menudo, la WH se sitúa en un intervalo que varía de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹, y preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga de la sección HDS es habitualmente de 100 a 5000 normo metros cúbicos (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, lo más a menudo de 200 a 2000 Nm³/m³ y preferentemente de 300 a 1500 Nm³/m³. Habitualmente, la etapa de hidrodesulfuración se realiza de forma industrial en uno o varios reactores de corriente de líquido descendente.

Con el fin de facilitar la hidrodesulfuración, habrá que trabajar a presión parcial de hidrógeno elevada (ppH₂) (es decir, a concentración de hidrógeno más elevada en el gas) lo que es posible a través de la etapa de fraccionamiento corriente arriba que elimina los compuestos ligeros y evita la dilución del H₂ en la etapa de HDS. A continuación, el hidrógeno se vuelve a inyectar después del fraccionamiento con la fracción pesada en la etapa de HDS. El hidrógeno puede ser hidrógeno complementario y/o hidrógeno reciclado del método o de otro método. Si fuera necesario, la sección de HDS se puede alimentar únicamente con hidrógeno complementario con el fin de favorecer la HDS. La ppH₂ en la entrada de la HDS superior a 12 MPa, preferentemente superior a 13 MPa.

Para promover la HDS y la reducción del Carbono Conradson, el catalizador ideal debe tener un gran poder de hidrogenación con el fin de realizar un refinado profundo de los productos: desulfuración, desnitrogenación, y opcionalmente seguido por desmetalización y disminución del contenido de asfaltenos.

El catalizador de HDS comprender en forma ventajosa una matriz y al menos un elemento de hidrodeshidrogenación elegido entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB y del grupo VIII de la clasificación periódica.

De forma ventajosa, la matriz está formada por compuestos, usados solo son en mezcla, tales como alúmina, alúmina halogenada, sílice, sílice-alúmina, arcillas (elegidas por ejemplo entre las arcillas naturales tales como

caolín o bentonita), magnesia, óxido de titanio, óxido de boro, circonia, fosfatos de aluminio, fosfatos de titanio, fosfatos de circonio, carbón, aluminatos. Preferentemente, la matriz contiene alúmina, en todas estas formas conocidas por el experto en la materia, y de manera incluso más preferente, la matriz es alúmina gamma.

5 El elemento de hidro-deshidrogenación se elige de forma ventajosa entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la clasificación periódica. Preferentemente, el elemento de hidro-deshidrogenación se elige entre el grupo formado por molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. De manera más preferente, el elemento de hidro-deshidrogenación comprende al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII no noble. Por ejemplo, este elemento de hidro-deshidrogenación puede comprender una
10 combinación de al menos un elemento del grupo VIII (Ni, Co) con al menos un elemento del grupo VIB (Mo, W). Preferentemente, el catalizador de hidrodesulfuración comprende, también de forma ventajosa, al menos un elemento de dopaje depositado sobre dicho catalizador y elegido entre el grupo formado por fósforo, boro y silicio.

15 El catalizador de HDS preferente comprende al menos un metal elegido entre el grupo formado por los metales de los grupos VIII y VIB, tomados solos o en mezcla, sobre el óxido refractario poroso como soporte, eligiéndose por lo general dicho soporte entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y las mezclas de al menos dos de estos minerales. Los catalizadores de HDS particularmente preferentes son los catalizadores CoMo, NiMo y/o NiW sobre alúmina, también los catalizadores CoMo, NiMo y/o NiW sobre aluminio dopado con al
20 menos un elemento comprendido en el grupo de los átomos formados por fósforo, boro y silicio.

Algunos catalizadores que se pueden usar en la etapa de HDS se indican, por ejemplo en los documentos de patente EP113297, EP113284, US6589908, US4818743 o US6332976. Previamente a la inyección de la carga, los catalizadores usados en el método de acuerdo con la presente invención se someten preferentemente a un
25 tratamiento de sulfuración tal como se describe a continuación.

25 Separación del efluente desulfurado (etapa e)

En una forma habitual de realización de la invención, el efluente obtenido en la etapa de HDS d) se envía al menos en parte, y a menudo en su totalidad, a una etapa de separación, denominada etapa e).

30 La etapa de separación se puede realizar de forma ventajosa con cualquier método conocido por el experto en la materia tal como por ejemplo la combinación de uno o varios separadores de alta y/o baja presión, y/o de etapas de destilación y/o de separación a alta y/o baja presión, y/o de etapas de extracción de líquido/líquido, y/o etapas de separación de sólido/líquido y/o etapas de centrifugación.

35 Preferentemente, la etapa de separación e) permite obtener una fase gaseosa, al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel, una fracción de destilado al vacío y una fracción de residuo al vacío y/o una fracción de residuo atmosférico.

40 Preferentemente, al menos una parte del efluente obtenido en la etapa de hidrodesulfuración d) se envía a una etapa de separación que comprende una destilación atmosférica y una destilación al vacío, y en la que el efluente de la etapa de hidrodesulfuración se fracciona por destilación atmosférica en una fracción gaseosa, al menos una fracción del destilado atmosférico conteniendo las bases de carburantes y una fracción de residuo atmosférico, al menos una parte del residuo atmosférico se fracciona a continuación por destilación al vacío en una fracción de
45 destilado al vacío y una fracción de residuo al vacío.

La fracción de residuo al vacío y/o la fracción de destilado al vacío y/o la fracción de residuo atmosférico pueden constituir, al menos en parte, las bases de los combustibles derivados del petróleo que tienen un contenido de azufre inferior o igual a un 0,5 % en peso. La fracción de destilado al vacío puede constituir una base de los combustibles
50 derivados del petróleo que tiene un contenido de azufre de aproximadamente un 0,1 % en peso.

La valoración de los diferentes cortes de bases de carburantes (GPL, nafta, queroseno, y/o diésel) obtenidos no es el objeto de la presente invención y el experto en la materia conocerían estos métodos. Los productos obtenidos se pueden incorporar en depósitos de carburante (también denominados carburantes "pools" de acuerdo con la
55 terminología anglosajona) o experimentar etapas de refinado complementarias. La fracción de nafta, queroseno, gasóleo y gasóleo al vacío se pueden someter a uno o varios tratamientos (hidrotratamiento, hidrocrackeo, alquilación, isomerización, reforma catalítica, crackeo catalítico o térmico u otros) para hacer que lleguen a las especificaciones necesarias (contenido de azufre, punto de humo, octanaje, cetanaje, etc...) de forma separada o en mezcla.

60 Las fracciones gaseosas obtenidas en la etapa de separación e) experimentan preferentemente un tratamiento de purificación para recuperar el hidrógeno y reciclarlo hacia los reactores de hidrotratamiento y/o de hidroconversión. Es lo mismo para la fracción ligera que proviene del separador inter-etapas entre la etapa de HCK y de HDS.

65 Una parte de las fracciones de residuo al vacío y/o residuo atmosférico y/o destilado al vacío obtenido en la etapa e) también se puede reciclar en la etapa de hidrodesmetalización a) y/o en la etapa de hidrocrackeo b). Estos reciclajes

permiten aumentar de forma significativa el rendimiento de los productos ligeros que se pueden valorar, por ejemplo, en carburantes, y por su efecto de dilución sobre los asfaltenos, los metales y el nitrógeno, para alargar el periodo de duración de los catalizadores.

- 5 Una parte de al menos una de las fracciones de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel obtenidas en la etapa e) se puede reciclar en la etapa de hidrodeshidrogenación a). Estos reciclajes permiten tratar cargas muy viscosas.

10 Con el fin de obtener un combustible derivado del petróleo que responda a las recomendaciones de un contenido de sedimentos después de envejecimiento inferior o igual a un 0,1 %, las bases de combustibles derivados del petróleo se pueden someter a una etapa de separación de los sedimentos y de finos de catalizador, preferentemente después de la etapa de separación e). De una manera preferente, al menos una parte de las fracciones de residuo al vacío y/o destilado al vacío y/o residuo atmosférico obtenido en la etapa de separación e) se somete a una separación de los sedimentos y de los finos usando al menos un filtro tal como un filtro giratorio o un filtro de cesta, o un sistema de centrifugación tal como un hidrociclón asociado a filtros, o una decantación en línea.

15 Craqueo catalítico (etapa f)

20 De acuerdo con una variante, al menos una parte de la fracción de destilado al vacío y/o de la fracción de residuo al vacío obtenida en la etapa e) siguen día a una sección de craqueo catalítico, denominada etapa f), en la que esta se trata, en condiciones que permiten producir una fracción gaseosa, una fracción de gasolina, una fracción de diésel y una fracción residual.

25 En una forma de realización de la invención, al menos una parte de la fracción residual obtenida en la etapa f) de craqueo catalítico, a menudo denominada por el experto en la materia fracción de suspensión, se recicla a la entrada de la etapa a). La fracción residual también puede se puede enviar, al menos en parte o incluso en su totalidad, a la zona de almacenamiento de combustible pesado de la refinería.

30 En una forma en particular de realización de la invención, una parte de la fracción de gasóleo (o aceite ligero LCO) y/o una parte de la fracción residual (que contiene el aceite pesado HCO) obtenida en el transcurso de esta etapa e) se puede usar para constituir bases de fluidez que se mezclan con las bases de combustibles derivados del petróleo obtenidas con el presente método.

35 La etapa f) de craqueo catalítico es, lo más a menudo, 1 etapa de craqueo catalítico en lecho fluido, por ejemplo, de acuerdo con el método desarrollado por la solicitante denominado R2R. Esta etapa se puede realizar de manera clásica conocida por los expertos en la materia en las fuentes adecuadas de craqueo con el fin de producir productos de hidrocarburos con peso molecular más bajo. Algunas descripciones de funcionamiento y de catalizadores que se pueden usar en el contexto del craqueo en lecho fluido en esta etapa e) se describen, por ejemplo, en los documentos de patente US4695370, EP184517, US4959334, EP323297, US4965232, US5120691, US5344554, US5449496, EP485259, US5286690, US5324696, EP542604 y EP699224.

40 El reactor de craqueo catalítico en lecho fluido puede funcionar con corriente ascendente o con corriente descendente. Aunque esto no sea una forma preferente de realización de la presente invención, también se puede concebir la realización del craqueo catalítico en un reactor de lecho móvil. Los catalizadores de craqueo catalítico particularmente preferentes son los que contienen al menos una zeolita habitualmente en mezcla con una matriz apropiada tal como, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina.

45 Mezcla

50 Con el fin de formar un combustible derivado del petróleo que responda a las recomendaciones de viscosidad que debe ser inferior o igual a 380 cSt (50 °C), las bases de combustibles derivados del petróleo obtenidas con el presente método (por lo tanto, el residuo atmosférico y/o el destilado al vacío y/o el residuo al vacío) se pueden mezclar, si fuera necesario, con bases de fluidez con el fin de obtener la viscosidad objetivo de la calidad deseada del combustible derivado del petróleo.

55 Las bases de fluidez se pueden elegir entre aceites de corte ligero (LCO) de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado (HCO) de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, queroseno, gasóleo, destilado al vacío y/o un aceite decantado.

60 Preferentemente, se usará queroseno, gasóleo y/o destilado al vacío obtenido(s) en la etapa de separación e) del método después de la hidrosulfuración o del gasóleo y/o una parte de la fracción residual (que contiene en particular el aceite pesado HCO) obtenido(s) en la etapa de craqueo catalítico f).

65 Descripción de las figuras

Las figuras siguientes presentan un modo de realización ventajoso de acuerdo con la invención. Básicamente se describe la instalación y el método de acuerdo con la invención. No se incluirán las condiciones de funcionamiento descritas anteriormente.

5 La figura 1 describe el método de acuerdo con la invención. Para facilitar la lectura, el funcionamiento de las zonas de seguridad en la sección de hidrodesmetalización de la figura 1 se describe en la figura 2.

10 En la figura 1, la carga (10), calentada previamente en el recinto (12), mezclada con el hidrógeno reciclado (14) y con el hidrógeno complementario (24) calentados previamente en el recinto (16), se introduce por el conducto (18) en el sistema de zonas de seguridad. Esta atraviesa opcionalmente un filtro (17).

15 Haciendo referencia a la figura 2, el funcionamiento de las zonas de seguridad en la sección de hidrodesmetalización que comprende dos zonas de seguridad (o reactores permutables) Ra y Rb comprende una serie de ciclos cada uno de los cuales comprende cuatro etapas sucesivas:

-una primera etapa (etapa a') en el transcurso de la que la carga atraviesa sucesivamente el reactor Ra, a continuación el reactor Rb,
 -una segunda etapa (etapa a'') en el transcurso de la que la carga atraviesa únicamente el reactor Rb, siendo el reactor Ra cortocircuitado para regeneración y/o reemplazo del catalizador,
 20 -una tercera etapa (etapa a''') en el transcurso de la que la carga atraviesa sucesivamente el reactor Rb, a continuación el reactor Ra,
 -una cuarta etapa (etapa a''') en el transcurso de la que la carga atraviesa únicamente el reactor Ra, siendo el reactor Rb cortocircuitado para regeneración y/o reemplazo del catalizador.

25 En el transcurso de la etapa a') la carga calentada previamente se introduce por la línea (18) y la línea (19) que comprende una compuerta V1 abierta hacia la línea (20) y el reactor de seguridad Ra que contiene un lecho fijo A de catalizador. Durante este periodo, las compuertas V3, V4 y V5 están cerradas. El efluente del reactor Ra se envía por el conductor (21), el conducto (22) que comprende una compuerta V2 abierta y el conducto (23) en el reactor de seguridad Rb que contiene un lecho fijo B de catalizador. El efluente del reactor Rb se envía por los conductos (24) y (25) que comprenden una compuerta V6 abierta y el conducto (26) a la sección de HDM principal que se describirá a continuación.

35 En el transcurso de la etapa a'') las compuertas V1, V2, V4 y V5 están cerradas y la carga se introduce por la línea (18) y la línea (27) que comprenden una compuerta V3 abierta hacia la línea (23) y el reactor Rb. Durante este periodo el efluente del reactor Rb se envía por los conductos (24) y (25) que comprenden una compuerta V6 abierta y el conducto (26) a la sección de HDM principal.

40 En el transcurso de la etapa a''') las compuertas V1, V2 y V6 están cerradas y las compuertas V3, V4 y V5 están abiertas. La carga se introduce por la línea (18) y las líneas (27) y (23) hacia el reactor Rb. El efluente del reactor Rb se envía por el conducto (24), el conducto (28) que comprenden una compuerta V4 abierta y el conducto (20) al reactor de seguridad Ra. El efluente del reactor Ra se envía por los conductos (21) y (29) que comprenden una compuerta V5 abierta y el conducto (26) a la sección de HDM principal. En el transcurso de la etapa a''') las compuertas V2, V3, V4 y V6 están cerradas y las compuertas V1 y V5 están abiertas. La carga se introduce por la línea (18) y las líneas (19) y (20) hacia el reactor Ra. Durante este periodo el efluente del reactor Ra se envía por los conductos (21) y (29) que comprenden una compuerta V5 abierta y el conducto (26) a la sección de HDM principal. A continuación el ciclo vuelve a comenzar de nuevo.

50 El efluente que sale del o de los reactores de seguridad a través de la línea (26) se vuelve a mezclar opcionalmente con hidrógeno (complementario y/o reciclado) que llega por el conducto (13) después el conducto (31) en un reactor principal de HDM (30) que contiene un lecho fijo de catalizador. Para facilitar la lectura, en la figura se representa un solo reactor de HDM, de HCK y de HDS, pero la zona de HDM, de HCK y de HDS de forma clásica comprende varios reactores en serie por sección. Si fuera necesario, el hidrógeno reciclado y/o complementario también se puede introducir en los reactores entre los diferentes lechos catalíticos (quench) (no se representa).

55 El efluente del reactor de HDM se retira por el conducto (32), a continuación se envía al primer reactor de HCK (34) en el que atraviesa un lecho fijo de catalizador. El hidrógeno se inyecta opcionalmente por el conducto (33).

60 El efluente tratado en la etapa de HCK se envía por la línea (36) en un separador inter-etapas (38) a partir del que se recupera una fracción ligera (39) y una fracción pesada (40).

La fracción pesada (40) se envía al primer reactor de HDS (41) en el que atraviesa un lecho fijo de catalizador. El hidrógeno se puede inyectar a través del conducto (43).

65 El efluente tratado en la etapa de hidrodesulfuración se envía por la línea (42) en un separador (alta presión alta temperatura (HPHT) (44) a partir del que se recupera una fracción gaseosa (46) y una fracción líquida (48). La fracción gaseosa (46) se envía, preferentemente en mezcla con la fracción ligera (39) obtenida en el separador inter-

etapas (38), generalmente a través del intercambiador (no se representa) o un aerorrefrigerador (50) para refrigeración en un separador de alta presión baja temperatura (HPBT) (52) a partir del que se recupera una fracción gaseosa (54) que contiene los gases (H_2 , H_2S , NH_3 , hidrocarburos C1-C4, ...) y una fracción líquida (56).

5 La fracción gaseosa (54) del separador de alta presión baja temperatura (HPBT) (52) se trata en la unidad de purificación de hidrógeno (58) a partir de la que se recupera el hidrógeno (60) para reciclarlo a través del compresor (62) y la línea (14) a los reactores permutables o a través de la línea (13) a los reactores principales de HDM, de HCK y/o de HDS. Los gases que contienen compuestos nitrogenados y de azufre no deseados se evacúan de la instalación (flujo (66)).

10 La fracción líquida (56) del separador de alta presión baja temperatura (HPBT) (52) se descomprime en el dispositivo (68) y a continuación se envía hacia el sistema de fraccionamiento (70).

15 La fracción líquida (48) obtenida de la separación de alta presión alta temperatura (HPHT) (44) se descomprime en el dispositivo (72) y a continuación se envía hacia el sistema de fraccionamiento (70). Por supuesto, las fracciones (56) y (48) se pueden enviar en conjunto, después de la descompresión, al sistema (70). El sistema de fraccionamiento (70) comprende un sistema de destilación atmosférica para producir un efluente gaseoso (74), al menos una fracción denominada ligera (76) y que contiene en particular nafta, queroseno y diésel y una fracción de residuo atmosférico (78). Toda o parte de la fracción de residuo atmosférico (78) se envía a una columna de destilación al vacío (82) para recuperar una fracción (84) que contiene el residuo al vacío y una fracción de destilado al vacío (86) que contiene gasóleo al vacío. Opcionalmente, la fracción de residuo atmosférico (80), la fracción de destilado al vacío (86) y/o la fracción de residuo al vacío (84) que constituyen las bases de combustibles derivados del petróleo buscadas se pueden someter a una etapa de separación de finos y sedimentos mediante filtros (91), (92) y (93) respectivamente por ejemplo.

25 Una parte de la fracción de residuo al vacío (88), opcionalmente mezclada con una parte de la fracción de residuo atmosférico (79) y/o con una parte de al menos una fracción denominada ligera (77) que contiene en particular nafta, queroseno y diésel, se puede reciclar por la línea (90) en el reactor de HDM (y/o en el reactor de HCK, no se representa).

30 Una parte de la fracción de residuo atmosférico también se puede enviar hacia otro método (hidrocraqueo o craqueo catalítico o hidrotratamiento).

Ejemplos

35 Los ejemplos que siguen a continuación ilustran la invención sin limitar por ello su alcance.

Ejemplo 1: Hidroconversión mediante HDM, HCK, separación, a continuación con HDS (de acuerdo con la invención)

40 Se trata un residuo atmosférico que proviene de Oriente Medio que contiene un 10 % en peso de asfaltenos, 170 ppm de peso de metales y un 4,6 % en peso de azufre en una sección de hidroconversión que comprende una sección de HDM, una sección de HCK, - inter-etapas y una sección de HDS. Las condiciones de funcionamiento en las tres secciones HDM, HCK y HDS son idénticas y aparecen en la tabla 1. La HDM se realiza con un catalizador de CoMoNiP; el HCK se realiza por un catalizador de NiW sobre un soporte de sílice y alúmina amorfa, la HDS se realiza con un catalizador de CoMoNiP.

50 Dado que la fracción ligera se elimina con el H_2 mediante la separación, el hidrógeno se vuelve a inyectar en la entrada de HDS. Gracias a la etapa de separación, la fracción pesada que entra en la sección de HDS se reduce. Por lo tanto, al tiempo de permanencia es más importante y favorece del mismo modo una HDS más desarrollada.

Tabla 1 : Condiciones de funcionamiento con separador

Catalizadores	HDM + HCK + SEP + HDS
Temperatura media (°C)	390
Presión total (MPa)	15
WH global (Sm ³ /h de carga*/m ³ de catalizador)	0,15
H ₂ de entrada en la unidad (Nm ³ / m ³ de carga)	1000
H ₂ de entrada en HDS (Nm ³ / m ³ de carga)	820
PP**H ₂ de entrada en HDS (MPa)	13,4
PP**H ₂ S de entrada en HDS (MPa)	0,08
C5 ⁺ de entrada en HDS / C5 ⁺ de efluente de HCK (% en peso)	68
* carga = carga de entrada en la unidad; ** PP = presión parcial	

5 Ejemplo 2: Hidroconversión mediante HDM, a continuación con HCK, a continuación con HDS (sin separación) (no de acuerdo con la invención)

10 Se trata la misma carga que el ejemplo 1 en una sección que comprende una sección de HDM, una sección de HCK y una sección de HDS. En este ejemplo no se realiza separación entre la sección de HCK y la sección de HDS. Las condiciones de funcionamiento en las tres secciones, HDM, HCK y HDS, aparecen en la tabla 2. Los catalizadores así como sus cantidades usadas son idénticos a los del ejemplo 1.

Tabla 2: Condiciones de funcionamiento sin separador

Catalizadores	HDM + HCK + HDS
Temperatura media (°C)	390
Presión total (MPa)	15
WH global (Sm ³ /h de carga/m ³ de catalizador)	0,15
H ₂ de entrada en la unidad (Nm ³ / m ³ de carga)	1000
H ₂ de entrada en HDS (Nm ³ / m ³ de carga)	820
PPH ₂ de entrada en HDS (MPa)	12,4
PPH ₂ S de entrada en HDS (MPa)	0,25
C5 ⁺ de entrada en HDS / C5 ⁺ efluente de HCK (% en peso)	100

15 El rendimiento y el contenido de azufre de cada fracción obtenida del efluente que sale de la sección de HDS se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 3: Rendimientos y contenido de azufre del efluente de la sección de HDS (% en peso / carga)

Productos	Ejemplo 1 (con separador)		Ejemplo 2 (sin separador)	
	Rdt (% en peso/carga)	S (% en peso)	Rdt (% en peso/carga)	S (% en peso)
NH ₃	0,2	-	0,2	-
H ₂ S	4,6	94,12	4,0	94,12
C1-C4 (gas)	2,9	-	4,9	-
Nafta (PI-157 °C)	10,8	0,01	9,3	0,01
Diesel + queroseno (157-343 °C)	20,9	0,05	20,5	0,02
Destilado al vacío (343-525 °C)	26,3	0,13	26,5	0,14
Residuo al vacío (525 °C+)	36,2	0,48	36,5	0,73

	Ejemplo 1 (con separador)	Ejemplo 2 (sin separador)
Rendimientos y % en peso después de volver a mezclar en el caso con separador		

La conversión se proporciona en la tabla 4. Esta se calcula del modo que se indica a continuación:

$$\text{Conversión } 343^+ = (343^+ \text{ de carga} - 343^+ \text{ de efluente}) / (343^+ \text{ de carga})$$

5

Tabla 4: Conversión

	Ejemplo 1 (con separador)	Ejemplo 2 (sin separador)
343 °C ⁺ de carga (% en peso / carga)	97,2	97,2
343 °C ⁺ de efluente (% en peso / carga)	62,5	62,9
Conversión 343 °C ⁺	35,7	35,2

Se observa que el método de acuerdo con la invención permite obtener las bases de carburantes buscadas (nafta + queroseno + diésel) con un rendimiento de aproximadamente un 32 %.

- 10 El residuo al vacío y el destilado al vacío obtenidos tienen un contenido de azufre inferior a un 0,5 % en peso y constituyen las bases de elección para los pools de combustibles derivados del petróleo para depósito de combustible con contenidos de azufre bajos (< 0,5 % en peso). Al mezclar estas fracciones, se obtiene un combustible marino que tiene un contenido de azufre de un 0,33 % en peso y una viscosidad de 380 cSt a 50 °C.
- 15 El destilado al vacío también puede constituir una base de elección para combustible marino con un contenido de azufre muy bajo (0,13 % en peso).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de conversión de una carga de hidrocarburo que tiene un contenido de azufre de al menos un 0,1 % en peso, una temperatura de ebullición inicial de al menos 300 °C y una temperatura de ebullición final de al menos 440 °C en el que:
- 10 a) dicha carga se somete a un tratamiento de hidrodeshmetalización en una sección de hidrodeshmetalización en lecho fijo que comprende una o varias zonas de hidrodeshmetalización en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad de hidrodeshmetalización también en lechos fijos, colocadas en serie para su uso de forma cíclica que consiste en la repetición sucesiva de las etapas a") y a'") que se definen a continuación:
- 15 a') una etapa, en la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto de durante un periodo de tiempo al menos igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de entre ellas,
 a'') una etapa, durante la que se cortocircuita la zona de seguridad desactivada y/o bloqueada y el catalizador que está contenido en ella se regenera y/o reemplaza por catalizador recién preparado, y durante la que se usa(n) la o las otras zona(s) de seguridad, y
 a''') una etapa, durante la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto, siendo reconectada la zona de seguridad cuyo catalizador se regeneró en el transcurso de la etapa precedente y siendo dicha etapa seguida durante un periodo de tiempo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de las zonas de seguridad,
- 20 b) al menos una parte del efluente desmetalizado al menos en parte se hidrocraquea en una sección de hidrocraqueo que contiene al menos un catalizador de hidrocraqueo en lecho fijo,
 c) al menos una parte del efluente hidrocraqueado en parte se somete a un fraccionamiento que permite obtener una fracción ligera y una fracción pesada,
 25 d) al menos una parte de dicha fracción pesada se hidrodeshsulfura en una sección de hidrodeshsulfuración que contiene al menos un catalizador de hidrodeshsulfuración en lecho fijo, y en la que se vuelve a inyectar hidrógeno.
- 30 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la hidrodeshmetalización, el hidrocraqueo o la hidrodeshsulfuración se realizan a una temperatura de 300 a 500 °C, bajo una presión absoluta de 2 a 35 MPa, con una velocidad espacial horaria de 0,1 a 5 h⁻¹ y la cantidad de hidrógeno mezclada con la carga de cada sección es de 100 a 5000 Nm³/m³.
- 35 3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la carga de hidrocarburo se elige entre residuos atmosféricos, residuos al vacío obtenidos por destilación directa, petróleos crudos, petróleos crudos reducidos, aceites desasfaltados, residuos obtenidos por los métodos de conversión, aceites pesados de cualquier origen, tierras bituminosas o sus derivados, esquistos bituminosos o sus derivados, solos o en mezcla.
- 40 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que una cocarga se introduce con la carga, la cocarga se elige entre fracciones de gasóleo o destilado al vacío obtenidos de destilación o de método de conversión, un aceite de corte ligero, un aceite de corte pesado, un aceite decantado, un residuo de craqueo catalítico en lecho fluido, cortes obtenidos del método de licuefacción del carbón o de biomasa, extractos aromáticos, aceite de pirólisis, aceites vegetales, algas o animales, solos o en mezcla.
- 45 5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la etapa de fraccionamiento c) comprende una separación ultrarrápida con un separador inter-etapas.
- 50 6. Método de acuerdo con la reivindicación precedente en el que la etapa de fraccionamiento comprende además una destilación atmosférica de la fracción pesada que permite obtener un destilado atmosférico y un residuo atmosférico.
- 55 7. Método de acuerdo con las reivindicaciones 5 y 6 en el que la etapa de fraccionamiento comprende además una destilación al vacío del residuo atmosférico o de la fracción pesada obtenida de la separación ultrarrápida que permite obtener un destilado al vacío y un residuo al vacío.
- 60 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que, para la etapa de hidrodeshsulfuración d), dicha fracción pesada se somete a un tratamiento de hidrodeshsulfuración en una sección de hidrodeshsulfuración en lecho fijo que comprende una o varias zonas de hidrodeshsulfuración en lechos fijos precedidas de al menos dos zonas de seguridad de hidrodeshsulfuración también en lechos fijos, colocadas en serie para su uso de forma cíclica que consiste en la repetición sucesiva de las etapas d'') y d''') que se definen a continuación :
- d'') una etapa, en la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto de durante un periodo de tiempo al menos igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de entre ellas,
 d''') una etapa, durante la que se cortocircuita la zona de seguridad desactivada y/o bloqueada y el catalizador que está contenido en ella se regenera y/o reemplaza por catalizador recién preparado, y durante la que se usa(n) la o las otras zona(s) de seguridad, y
- 65

d'') una etapa, durante la que todas las zonas de seguridad se usan en conjunto, siendo reconectada la zona de seguridad cuyo catalizador se regeneró en el transcurso de la etapa precedente y siendo dicha etapa seguida durante un periodo de tiempo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de bloqueo de una de las zonas de seguridad.

5 9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos una parte del efluente obtenido en la etapa de hidrodesulfuración d) se envía a una etapa de separación, denominada etapa e), que comprende una destilación atmosférica y una destilación al vacío, y en el que el efluente de la etapa de hidrodesulfuración se fracciona por destilación atmosférica en una fracción gaseosa, al menos una fracción del
10 destilado atmosférico conteniendo las bases de carburantes y una fracción de residuo atmosférico, a continuación al menos una parte del residuo atmosférico se fracciona por destilación al vacío en una fracción de destilado al vacío y una fracción de residuo al vacío.

15 10. Método de acuerdo con la reivindicación 9 en el que una parte de las fracciones de residuo al vacío y/o residuo atmosférico y/o destilado al vacío se reciclan en la etapa de hidrodesmetalización a) y/o en la etapa de hidrocrqueo b).

20 11. Método de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10 en el que una parte de al menos una de las fracciones de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel se recicla en la etapa de hidrodesmetalización a).

12. Método de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 11 en el que al menos una parte de las fracciones de residuo atmosférico y/o destilado al vacío y/o residuo al vacío se somete a una separación de los sedimentos y de los finos de catalizador, usando al menos un filtro, un sistema de centrifugación o una decantación en línea.

25 13. Método de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 12 en el que el residuo atmosférico y/o el destilado al vacío y/o el residuo al vacío se mezclan con bases de fluidez elegidas entre aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, queroseno, gasóleo, destilado al vacío y/o un aceite decantado.

30 14. Método de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 13 en el que al menos una parte de la fracción de destilado al vacío y/o de la fracción de residuo al vacío se envía a una sección de craqueo catalítico, denominada etapa f), en la que esta se trata en condiciones que permiten producir una fracción de gasóleo (o aceite ligero LCO) y/o una fracción residual (que contiene el aceite pesado HCO).

35 15. Método de acuerdo con la reivindicación 13 en el que las bases de fluidez se eligen entre queroseno, gasóleo y/o destilado al vacío obtenido(s) en la etapa de separación e) del método después de la hidrodesulfuración.

40 16. Método de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el residuo atmosférico y/o el destilado al vacío y/o el residuo al vacío se mezclan con bases de fluidez elegidas entre una fracción de gasóleo (o aceite ligero LCO) y/o una fracción residual (que contiene el aceite pesado HCO) obtenido(s) en la etapa de craqueo catalítico f).

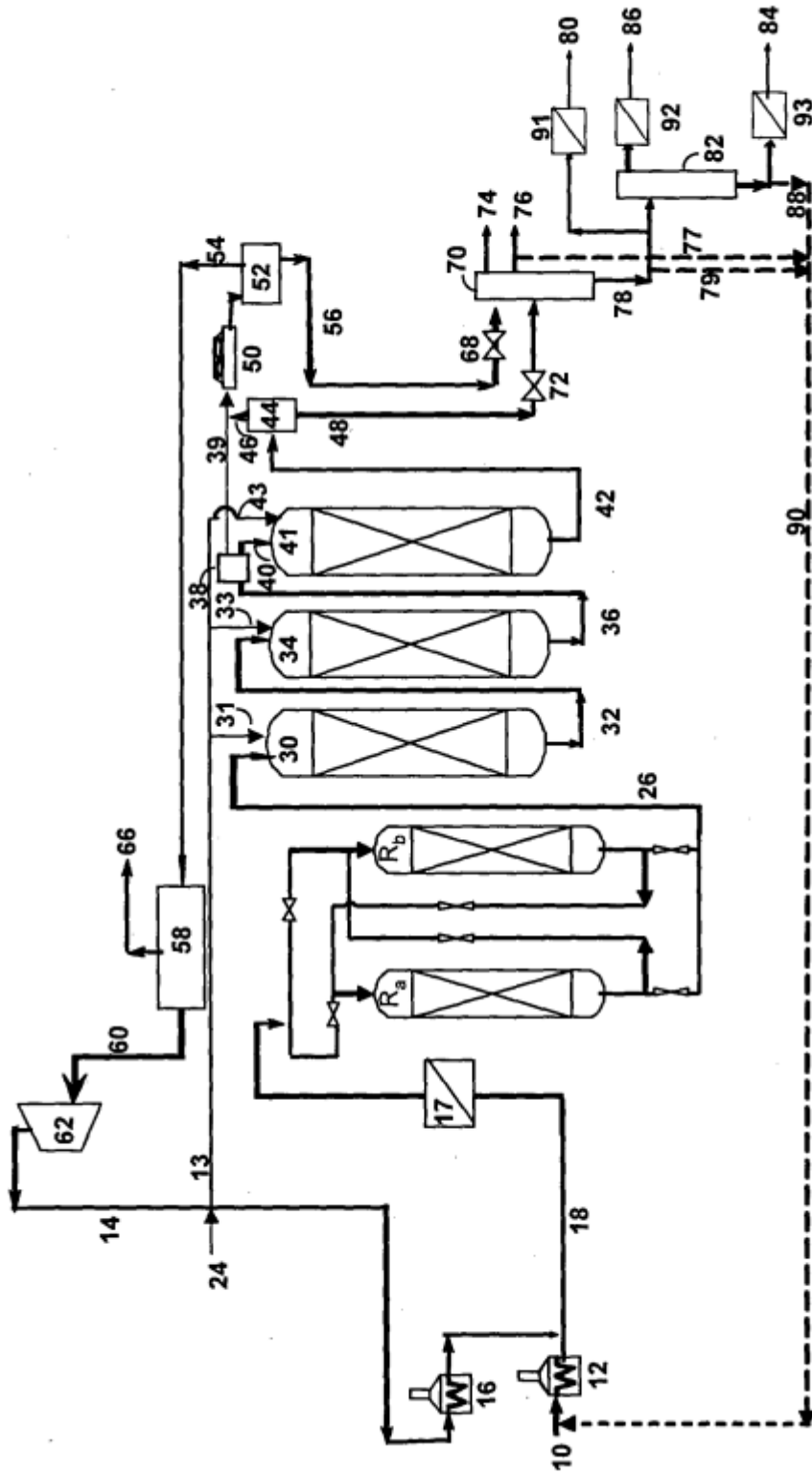


Figura 1

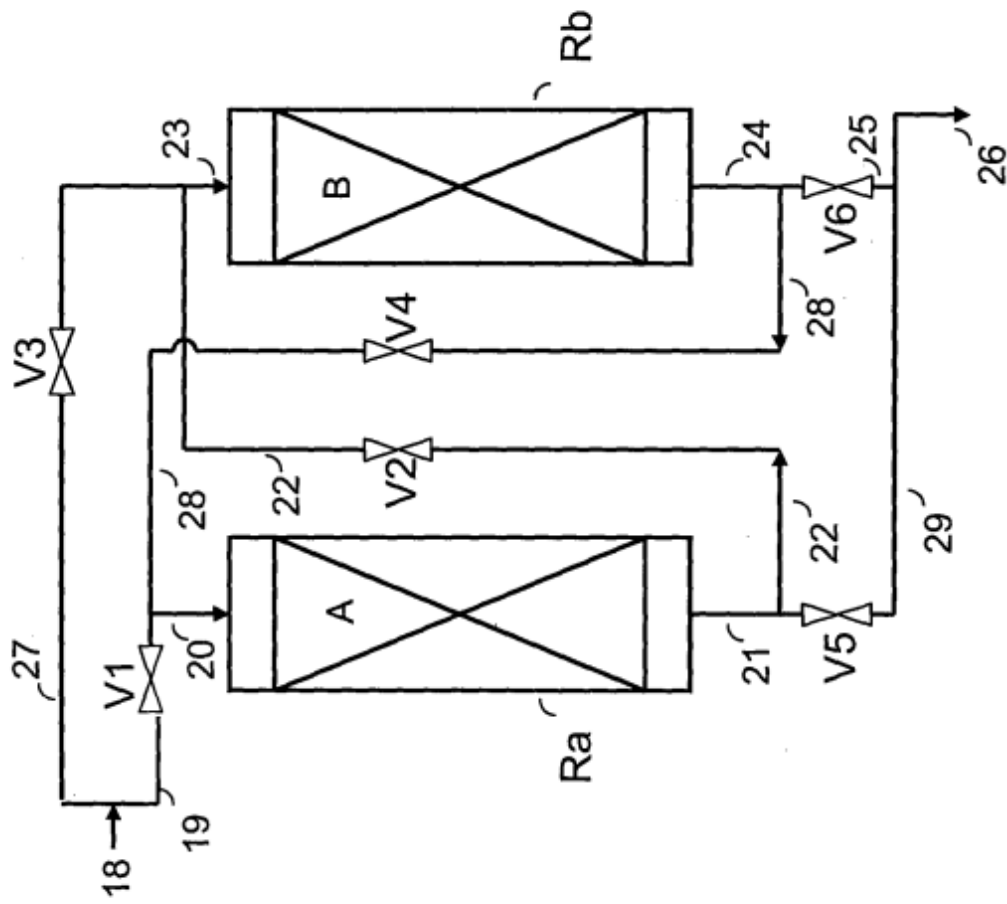


Figura 2