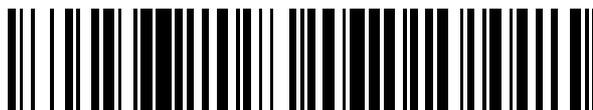


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 129**

51 Int. Cl.:

**C10G 55/06** (2006.01)

**C10G 11/18** (2006.01)

**C10G 27/04** (2006.01)

**C10G 27/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2012 E 12748806 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2737012**

54 Título: **Desulfuración oxidativa en el proceso de craqueo catalítico fluido**

30 Prioridad:

**29.07.2011 US 201161513062 P**

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

**11.04.2016**

73 Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)  
Box 5000  
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:

**KOSEOGLU, OMER, REFA y  
BOURANE, ABDENNOUR**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 566 129 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**

Desulfuración oxidativa en el proceso de craqueo catalítico fluido

5 Solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de patente provisional de Estados Unidos n.º 61/513.062, presentada el 29 de julio de 2011.

10 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

15 Esta invención se refiere a la desulfuración oxidativa y, más en particular, a un proceso y un sistema para la desulfuración oxidativa y el craqueo catalítico fluido integrados de materias primas hidrocarbonadas líquidas.

Descripción de la técnica relacionada

20 En las operaciones de refinerías petrolíferas convencionales se producen varios procesos en unidades y/o etapas discretas. Esto generalmente se debe a la complejidad de las mezclas de crudos enteros naturales, y a que las materias primas de crudos procesadas en las refinerías a menudo difieren en función de la ubicación y la edad del pozo de producción, las actividades de pre-procesamiento en el pozo de producción, y los medios usados para transportar el crudo a la planta de refinería.

25 Dos procesos de refinado muy importantes y convencionalmente distintos incluyen la desulfuración para reducir los compuestos orgánicos de azufre presentes y el craqueo catalítico fluidizado (CCF) para convertir hidrocarburos pesados, incluyendo gasóleos y residuos, en fracciones de hidrocarburos más ligeros.

30 La desulfuración es una etapa vital en el refinado de hidrocarburos en combustible de transporte y calefacción. La descarga a la atmósfera de compuestos de azufre durante el procesamiento y uso final de los productos del petróleo derivados de crudo ácido que contiene azufre plantea problemas de salud y ambientales. Las especificaciones estrictas de un contenido reducido en azufre aplicables al transporte y a otros productos combustibles han tenido un impacto en la industria del refinado, y es necesario que las refinerías inviertan capital para reducir en gran medida el contenido de azufre en los gasóleos a 10 partes por millón en peso (ppm en peso) o inferior. En los países industrializados, como Estados Unidos, Japón y los países de la Unión Europea, ya se ha demandado que las refinerías produzcan combustibles de transporte limpios para el medio ambiente. Por ejemplo, en 2007 la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos demandó que el contenido de azufre del combustible diésel para transporte terrestre se redujese un 97 %, de 500 ppm en peso (diésel de bajo contenido de azufre) a 15 ppm en peso (diésel de contenido de azufre ultra bajo). La Unión Europea ha promulgado normas aún más estrictas, demandando que los combustibles diésel y gasolinas comercializados en 2009 contuviesen menos de 10 ppm en peso de azufre. Otros países están siguiendo los pasos de Estados Unidos y la Unión Europea y siguen adelante con regulaciones que requerirán que las refinerías produzcan combustibles de transporte con niveles ultra bajos de azufre.

45 Para seguir el ritmo de las tendencias recientes hacia la producción de combustibles de contenido ultra bajo de azufre, las refinerías deben elegir entre procesos o crudos que proporcionen una flexibilidad que asegure el cumplimiento de las futuras especificaciones con una inversión mínima de capital adicional, en muchos casos usando los equipos ya existentes. Las tecnologías convencionales tales como hidro craqueo e hidrotratamiento en dos etapas ofrecen soluciones a las refinerías para la producción de combustibles para un transporte limpio. Estas tecnologías están disponibles y se pueden aplicar a medida que se construyen nuevas instalaciones de producción básicas. Sin embargo, muchas instalaciones de hidrotratamiento existentes, tales como las que usan unidades de hidrotratamiento de presión relativamente baja, representan una inversión previa sustancial y se construyeron antes de que se promulgasen estos requisitos más estrictos de reducción del azufre.

55 Con la creciente prevalencia de especificaciones medioambientales más estrictas para el azufre en los combustibles de transporte mencionados anteriormente, los niveles máximos permisibles de azufre se han reducido a no más de 15 ppm en peso, y en algunos casos a no más de 10 ppm en peso. Este nivel ultra bajo de azufre en el producto final por lo general requiere la construcción de nuevas unidades de hidrotratamiento de alta presión, o una remodelación sustancial de las instalaciones existentes, por ejemplo, mediante la incorporación de sistemas de depuración de gases, reingeniería de la configuración internas y los componentes de los reactores, y/o un despliegue de composiciones catalíticas más activas.

65 Los compuestos que contienen azufre que están presentes habitualmente en combustibles hidrocarbonados incluyen moléculas alifáticas tales como sulfuros, disulfuros y mercaptanos, así como moléculas aromáticas, tales como tiofeno, benzotiofeno y sus derivados alquilados de cadena larga, y dibenzotiofeno y sus derivados de alquilo tales como 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Los compuestos alifáticos que contienen azufre se desulfuran más fácilmente (lábiles) usando métodos de hidrodesulfuración convencionales. Sin embargo, ciertas moléculas alifáticas muy ramificadas pueden dificultar la eliminación del átomo de azufre y son moderadamente más difíciles de desulfurar (refractarias) usando métodos de hidrodesulfuración convencionales.

5 Entre los compuestos aromáticos que contienen azufre, los tiofenos y los benzotiofenos son relativamente fáciles de hidrodesulfurar. La adición de grupos alquilo a los compuestos de anillo aumenta la dificultad de la hidrodesulfuración. Los dibenzotiofenos resultantes de la adición de otro anillo a la familia de benzotiofenos son incluso más difíciles de desulfurar, y la dificultad varía mucho en función de su sustitución alquilo, con la sustitución di-beta que es la más difícil de desulfurar, lo que justifica su denominación de "refractaria". Estos sustituyentes beta impiden la exposición del heteroátomo al sitio activo sobre el catalizador.

15 Se pueden usar procesos de hidrodesulfuración convencionales para eliminar una parte importante del azufre de los destilados de petróleo en la mezcla de combustibles para el transporte de refinería. Sin embargo, la mayoría de las unidades de procesamiento de hidrodesulfuración no se pueden usar de manera eficiente para la eliminación de azufre de compuestos en los que el átomo de azufre está impedido estéricamente como en los compuestos aromáticos de azufre de varios anillos. Esto es especialmente cierto cuando el heteroátomo de azufre se ve obstaculizado por dos grupos alquilo (por ejemplo, 4,6-dimetildibenzotiofeno). Estos dibenzotiofenos impedidos predominan a niveles bajos de azufre tales como de 50 a 100 ppm. Convencionalmente se aplican condiciones operativas rigurosas, que incluyen una mayor presión parcial de hidrógeno, una temperatura más alta, y un mayor volumen de catalizador, para eliminar el azufre de estos compuestos estéricamente impedidos. El aumento de la presión parcial de hidrógeno se puede hacer únicamente aumentando la pureza del gas de reciclaje, o mediante el diseño y la construcción de nuevas unidades de hidrodesulfuración básicas, que es una opción muy costosa. Además, el uso de condiciones operativas severas da como resultado una pérdida de rendimiento, reduce el tiempo de ciclo del catalizador y un deterioro de la calidad del producto.

30 Por tanto, la eliminación rentable de compuestos refractarios que contienen azufre es extremadamente difícil de conseguir, y en consecuencia la eliminación de compuestos que contienen azufre en combustibles hidrocarbonados a un nivel de azufre ultra bajo mediante las técnicas de hidrotreamiento actuales es muy costosa. Cuando las regulaciones anteriores permitían niveles de azufre de hasta 500 ppm en peso, había poca necesidad o incentivo para desulfurar más allá de las capacidades de hidrodesulfuración convencional, y por lo tanto los compuestos refractarios que contienen azufre no eran un objetivo. Sin embargo, con el fin de satisfacer especificaciones de azufre más estrictas, estos compuestos refractarios que contienen azufre esencialmente deben ser eliminados de las corrientes de combustibles hidrocarbonados.

35 El documento EP 2 045 012 desvela un método para la producción de gasolina CCF de bajo contenido de azufre, que comprende el craqueo catalítico de crudo pesado usando un catalizador de CCF con funciones de desulfuración añadidas.

40 El desarrollo de vías de desulfuración alternativas se ha estudiado y aplicado de forma exhaustiva con un grado de éxito variable, incluyendo la vía oxidativa, en la que se oxidan compuestos que contienen azufre. En los procesos de desulfuración oxidativa, compuestos hidrocarbonados que contienen azufre se convierten en sus respectivos óxidos, es decir, sulfóxidos y/o sulfonas. Los compuestos de azufre oxidados posteriormente se eliminan, habitualmente por extracción o adsorción.

45 La desulfuración oxidativa de hidrocarburos residuales que hierven por encima de 370 °C es una tecnología en desarrollo, y aún hay poca bibliografía que enseñe procesos eficaces. Esto es debido a la naturaleza de las fracciones hidrocarbonadas más pesadas, que contienen azufre elemental por encima del 2 % en peso. El nivel de azufre orgánico es mucho mayor porque el azufre se encuentra en la estructura del hidrocarburo, y puede estar por encima del 12 % en peso dependiendo del peso molecular de los hidrocarburos en una fracción particular. En consecuencia, la oxidación de compuestos orgánicos de azufre, seguido de separación de los compuestos oxidados puede dar lugar a la eliminación no deseada de gran parte del componente hidrocarbonado valioso. Los hidrocarburos en estos compuestos oxidados de azufre separados posteriormente se deben recuperar, por ejemplo, por rotura de los enlaces carbono-azufre, con el fin de aumentar el rendimiento global de los hidrocarburos.

55 Otra operación omnipresente y muy importante en las operaciones de refinado de hidrocarburos se refiere a la conversión catalítica. Existen dos modos básicos para la conversión catalítica de materias primas hidrocarbonadas. El primer modo es la conversión catalítica de hidrocarburos sin la adición de hidrógeno en la zona de conversión, que por lo general se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 480 °C aproximadamente a 550 °C aproximadamente usando una corriente circulante de catalizador. El segundo modo es la conversión catalítica de materia prima hidrocarbonada con hidrógeno añadido a temperaturas de conversión de la reacción inferiores a 540 °C aproximadamente con la zona de reacción que comprende un lecho fijo de catalizador.

65 Este primer modo, conocido comúnmente como craqueo catalítico fluido (CCF), tiene la ventaja de que se realiza sin el gasto añadido de una corriente de hidrógeno afluente, y se lleva a cabo a una presión relativamente baja, es decir, de 3 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente a 4 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente o inferior. Sin embargo, este modo es incapaz de

mejorar las prestaciones del producto hidrocarbonado por hidrogenación, y requiere temperaturas de reacción relativamente altas que aceleran la conversión de los hidrocarburos en coque disminuyendo de ese modo el potencialmente superior rendimiento volumétrico del producto hidrocarbonado, normalmente líquido. Este coque se forma sobre el catalizador, por lo tanto, los procesos de CCF requieren la regeneración del catalizador para quemar el coque y permitir que se recicle el catalizador.

El segundo modo, conocido comúnmente como procesos de hidrocrackeo de lecho fijo, ha conseguido aceptación comercial por los refinadores de petróleo, este proceso presenta varias desventajas. Con el fin de intentar lograr tandas largas y una alta fiabilidad durante su funcionamiento, los hidrocrackeadores de lecho fijo requieren un alto inventario de catalizador y una zona de reacción con una presión relativamente alta que generalmente se hace trabajar a 150 kg/cm<sup>2</sup> o superior para lograr la estabilidad del catalizador. Por otra parte, a menudo un flujo bifásico de reactivos sobre un lecho fijo de catalizador crea una distribución desigual dentro de la zona de reacción, dando lugar a una utilización ineficiente de catalizador y la conversión incompleta de los reactivos. Además, un error operativo momentáneo o un corte de energía eléctrica pueden causar una coquización severa del catalizador que puede requerir que se tenga que detener el proceso para la regeneración del catalizador fuera de línea o su reemplazo.

En operaciones de refinería convencionales, la desulfuración y el craqueo de los hidrocarburos se llevan a cabo en operaciones unitarias separadas, por ejemplo, una unidad de craqueo catalítica fluida para romper el enlace carbono-carbono a fin de convertir los hidrocarburos de elevado punto de ebullición en hidrocarburos de bajo punto de ebullición, y el hidrotratamiento para romper el enlace carbono-azufre y transformar el azufre en sulfuro de hidrógeno o procesos de desulfuración oxidativa en los que el azufre se oxida en sulfóxidos y/o sulfonas y a continuación se eliminan de las corrientes de hidrocarburos.

Por lo tanto, sería deseable incrementar la eficacia de los procesos de craqueo y desulfuración convencionales.

#### Sumario de la invención

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de desulfuración integrado y de craqueo catalítico fluido que se pone en práctica sin adición sustancial a las instalaciones existentes de equipos, instrumentos y sistemas de control costosos.

De acuerdo con una o más realizaciones, se proporciona un proceso para el craqueo catalítico y la desulfuración oxidativa de una materia prima hidrocarbonada que contiene compuestos orgánicos de azufre para recuperar así una corriente de producto que incluye componentes hidrocarbonados de menor punto de ebullición y que tienen una concentración reducida de compuestos orgánicos de azufre, en comparación con la materia prima hidrocarbonada. El proceso comprende las etapas de:

- a. combinar la materia prima hidrocarbonada, una cantidad eficaz de gas que contiene oxígeno, una cantidad eficaz de catalizador de craqueo calentado y, opcionalmente, una cantidad eficaz de aditivo catalítico heterogéneo que contiene una función de oxidación para formar una suspensión;
- b. mantener la suspensión a través de una zona de reacción de un aparato reactor de craqueo catalítico fluido para oxidar al menos una parte de los compuestos orgánicos de azufre en la materia prima hidrocarbonada para formar compuestos orgánicos de azufre oxidados, la escisión de enlaces carbono-azufre de compuestos orgánicos de azufre oxidados para formar compuestos hidrocarbonados sin azufre y óxido de azufre, y el craqueo catalítico de compuestos oxidados y no oxidados, incluyendo compuestos hidrocarbonados sin azufre no oxidados, compuestos orgánicos de azufre no oxidados, y compuestos orgánicos de azufre oxidados, en compuestos hidrocarbonados con puntos de ebullición más bajos, en el que el craqueo catalítico se produce en condiciones que favorecen el craqueo catalítico sobre el craqueo térmico de compuestos en la materia prima hidrocarbonada;
- c. separar y recuperar componentes de craqueo y las partículas catalíticas de craqueo;
- d. regenerar al menos una parte de las partículas catalíticas de craqueo separadas; y
- e. devolver al menos una parte de las partículas catalíticas de craqueo regeneradas con la materia prima hidrocarbonada y el gas que contiene oxígeno en la etapa (a).

De acuerdo con una o más realizaciones, la etapa (a) anterior además comprende la adición de una cantidad eficaz de aditivo catalítico heterogéneo que contiene la función de oxidación.

De acuerdo con una o más realizaciones adicionales, se puede añadir una cantidad eficaz de aditivo catalítico homogéneo que contiene una función de oxidación a la materia prima aguas arriba de la etapa (a).

De forma ventajosa, la presente invención integra operaciones unitarias que se encuentran habitualmente en refinerías existentes, y las usa de manera que se consiga la desulfuración y craqueo de una manera combinada, eficaz y eficiente.

## Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá a continuación con más detalle y con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- 5 La Figura 1 es un diagrama esquemático de un aparato para el craqueo catalítico fluido oxidativo; y  
 Las Figs. 2A y 2B son mecanismos propuestos de la reacción de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa.  
 La Figura 3 es un esquema de reacción general propuesto durante un proceso de craqueo catalítico fluido oxidativo.

## Descripción detallada de la invención

10 Según el proceso y el aparato descritos en el presente documento, el craqueo catalítico fluido (CCF) está integrado con la desulfuración oxidativa, denominado en este documento como "craqueo catalítico fluido oxidativo" de manera que se logre la desulfuración y el craqueo eficaces y eficientes de ciertas fracciones de hidrocarburos.

15 El proceso de CCF es muy conocido y usado en todo el mundo. En los procesos convencionales, la materia prima se precalienta a una temperatura en el intervalo de 250 °C aproximadamente a 420 °C aproximadamente y se pone en contacto con el catalizador calentado a una temperatura en el intervalo de 650 °C aproximadamente a 700 °C aproximadamente en el reactor o en la columna ascendente. El catalizador y los productos se separan mecánicamente en el reactor, y todo crudo que quede en el catalizador se separa por arrastre de vapor. Los vapores  
 20 de crudo de craqueo a continuación se pasan a una torre de fraccionamiento para fraccionarlos en varios productos. El catalizador se transfiere para su regeneración quemando los depósitos de coque en presencia de aire.

25 En el proceso de craqueo fluido oxidativo y aparato descritos en el presente documento se inyecta oxidante gaseoso a la columna ascendente junto con la materia prima hidrocarbonada para así someter a craqueo oxidativo a las moléculas de hidrocarburo. El enlace carbono-azufre se escinde después de que los compuestos de azufre se oxiden en el proceso de craqueo catalítico fluido mientras se produce el craqueo del enlace carbono-carbono.

30 Aunque no se desea estar ligado por la teoría, los enlaces C-S en las moléculas de sulfona generalmente son más débiles que los enlaces C-S de los sulfuros correspondientes, y por lo tanto la tasa de desulfuración de sulfonas puede ser más alta.

35 La Figura 1 es una ilustración esquemática de un sistema de CCF oxidativo 100 de acuerdo con la presente invención, que generalmente incluye un aparato de CCF convencional adaptado para la desulfuración oxidativa de una materia prima hidrocarbonada. El sistema 100 generalmente incluye un reactor 110 que tiene una parte de columna ascendente 112, una zona de reacción 114 y una zona de separación 116, y un recipiente de regeneración 118 para regenerar el catalizador agotado. A fin de ilustrar y describir de forma esquemática y simplificada, no se incluyen las numerosas válvulas, sensores de temperatura, controladores electrónicos y similares que se emplean habitualmente y que son evidentes para los expertos en la materia. Además, la construcción y disposición de un  
 40 aparato de CCF convencional puede variar con respecto a lo que resulta evidente para los expertos en la materia.

45 Una mezcla de materia prima hidrocarbonada y oxidante gaseoso se transporta a través de un conducto 120 para su mezcla y el contacto íntimo con una cantidad efectiva de partículas catalíticas de craqueo sólidas recién calentadas o regeneradas que se transportan a través de un conducto 122 desde el recipiente de regeneración 118. La mezcla de alimentación y el catalizador de craqueo se ponen en contacto en condiciones para que formen una suspensión que se introduce en la columna ascendente 112. En ciertas realizaciones, junto con el catalizador de CCF se introduce una cantidad eficaz de un aditivo catalítico heterogéneo que contiene la función de oxidación. En realizaciones alternativas, o en combinación con el catalizador heterogéneo, se introduce una cantidad eficaz de un aditivo catalítico homogéneo que contiene una función de oxidación junto con la materia prima hidrocarbonada 120.

50 En el proceso continuo, la mezcla de catalizador de craqueo y de materia prima hidrocarbonada pasa hacia arriba a través de la columna ascendente 112 hacia la zona de reacción 114 en la que la temperatura, la presión y el tiempo de residencia se controlan dentro de rangos que, en general, se basan en las características operativas de los catalizadores de craqueo usados en el proceso. En la columna ascendente 112 y la zona de reacción 114, las partículas catalíticas de craqueo caliente craquean catalíticamente moléculas de hidrocarburos relativamente  
 55 grandes, que incluyen las que estaban presentes en la materia prima hidrocarbonada original y/u oxidadas por reacción con el oxidante gaseoso, por escisión del enlace carbono-carbono. Además, la materia prima hidrocarbonada y los fragmentos de producto craqueado se ponen en contacto con oxidante gaseoso, y componentes orgánicos de la materia prima original y/o fragmentos de los productos orgánicos de craqueo se convierten en compuestos orgánicos de azufre oxidados. Las porciones oxidadas de estos compuestos orgánicos de azufre a continuación se escinden para formar óxidos de azufre, principalmente dióxido de azufre, rompiendo los  
 60 enlaces C-S como se muestra en la Figura 2A y/o la Figura 2B. El esquema de reacción general se muestra en la Figura 3.

65 La temperatura operativa y el tiempo de residencia en la columna ascendente 112 y la zona de reacción 114 pueden variar en función de las características de la materia prima, del craqueo y/o de la selección del catalizador de oxidación, u otros factores. Las condiciones operativas para el craqueo catalítico son adecuadas para evitar la

conversión térmica de los compuestos en la materia prima hidrocarbonada. En ciertas realizaciones durante el funcionamiento de una unidad de CCF convencional, las condiciones operativas son: una temperatura de reacción en el intervalo de 400 °C aproximadamente a 565 °C aproximadamente; en ciertas realizaciones de 480 °C aproximadamente a 550 °C aproximadamente; y en otras realizaciones de 510 °C aproximadamente a 540 °C aproximadamente; un tiempo de residencia en el intervalo de 1 segundo aproximadamente a 60 segundos aproximadamente; en ciertas realizaciones de 1 segundo aproximadamente a 10 segundos aproximadamente, y en otras realizaciones de 2 segundos aproximadamente a 5 segundos aproximadamente; y una presión operativa en el intervalo de 100 kPa aproximadamente a 3000 kPa aproximadamente; en ciertas realizaciones de 100 kPa aproximadamente a 1000 kPa aproximadamente, y en otras realizaciones de 100 kPa aproximadamente a 300 kPa aproximadamente. En realizaciones de una unidad de CCF de alta intensidad, las condiciones operativas incluyen: una temperatura de reacción en el intervalo de 500 °C aproximadamente a 650 °C aproximadamente; en ciertas realizaciones de 550 °C aproximadamente a 635 °C aproximadamente; y en otras realizaciones de 590 °C aproximadamente a 620 °C aproximadamente; un tiempo de residencia en el intervalo de 0,1 segundos aproximadamente a 5 segundos aproximadamente; en ciertas realizaciones de 0,1 segundos aproximadamente a 2 segundos aproximadamente, y en otras realizaciones de 0,2 segundos aproximadamente a 0,7 segundos aproximadamente; y una presión operativa en el intervalo de 100 kPa aproximadamente a 3000 kPa aproximadamente; en ciertas realizaciones de 100 kPa aproximadamente a 1000 kPa aproximadamente, y en otras realizaciones de 100 kPa aproximadamente a 300 kPa aproximadamente.

Durante la reacción, como es convencional en operaciones de CCF, los catalizadores de craqueo sufren coquización y por lo tanto el acceso a los sitios catalíticos activos es limitado o inexistente. Los productos de reacción se separan del catalizador coquizado usando cualquier configuración adecuada conocida en unidades de CCF, denominadas generalmente como zona de separación 116 en la unidad de CCF 100, por ejemplo, situada en la parte superior del reactor 110 por encima de la zona de reacción 114. La zona de separación puede incluir cualquier aparato adecuado conocido por los expertos en la materia tales como, por ejemplo, ciclones.

El producto de reacción que incluye los hidrocarburos craqueados y dióxido de azufre, junto con oxidante gaseoso sin reaccionar, se retira a través del conducto 124. El dióxido de azufre y el oxidante sin reaccionar se pueden separar antes de la recuperación y/o de su procesamiento adicional aguas abajo de los productos craqueados. En consecuencia, el producto recuperado se desulfura y se somete a craqueo al mismo tiempo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, se elimina hasta el 20 % en peso aproximadamente del contenido de azufre original; en realizaciones adicionales, se elimina hasta el 40 % en peso del contenido de azufre original; y en otras realizaciones, se elimina hasta el 50 % en peso del contenido de azufre original.

Las partículas catalíticas que contienen depósitos de coque procedentes del craqueo fluido oxidativo de la materia prima hidrocarbonada pasan de la zona de separación 114 a través de un conducto 126 hacia la zona de regeneración 118. En la zona de regeneración 118, el catalizador coquizado entra en contacto con una corriente de gas que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno puro o aire, que entra en la zona de regeneración 118 a través de un conducto 128. La zona de regeneración 118 trabaja en una configuración y en unas condiciones que son conocidas en las operaciones de CCF típicas. Por ejemplo, la zona de regeneración 118 puede funcionar como un lecho fluidizado para producir la regeneración del gas de escape que comprende productos de combustión que se descarga a través de un conducto 130. El catalizador regenerado caliente se transfiere desde la zona de regeneración 118 a través del conducto 122 hacia la parte inferior de la columna ascendente 112 para su mezcla con la materia prima hidrocarbonada y que se ha indicado anteriormente.

La temperatura en la zona de regeneración 118 se mantiene a una temperatura suficientemente alta para quemar el coque acumulado sobre el catalizador de craqueo y también para calentar el catalizador a un nivel para transferir energía térmica a la materia prima hidrocarbonada que entra en la columna ascendente 112 a la temperatura de reacción deseada.

Además, la presión en la zona de regeneración 118 está a un nivel adecuado para promover la quema del coque acumulado sobre el catalizador de craqueo.

El catalizador se mantiene en la zona de regeneración 118 durante un tiempo de residencia suficiente para quemar el coque acumulado sobre el catalizador de craqueo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un tiempo de residencia adecuado en la zona de regeneración 118 está en el intervalo de 1 segundo aproximadamente a 1 hora aproximadamente; en realizaciones adicionales, de 1 segundo aproximadamente a 2 minutos aproximadamente; y en otras realizaciones, de 1 segundo aproximadamente a 1 minuto aproximadamente.

Se puede pasar una estela de catalizador no regenerado, es decir, catalizador que contiene depósitos de coque, desde la zona de reacción 114 a la columna ascendente 112 a través de un conducto 132. El catalizador no regenerado reciclado hacia la columna reactiva ascendente sirve para suministrar catalizador adicional y/o para suministrar calor adicional para reacciones que se inician en la columna ascendente 112. El catalizador no regenerado siempre será una fuente de calor, y en ciertos procesos de craqueo de fluidos oxidativos en los que se acumulan bajos niveles de depósitos de coque por cada pasada de catalizador, esta estela 132 puede servir como

fuelle suplementaria de catalizador activo. Cualquier cantidad de catalizador contenido en la estela 132 está incluida en cualquier consideración o cálculo de la relación de catalizador a crudo.

5 La materia prima hidrocarbonada puede ser cualquier mezcla de hidrocarburos adecuada que se pueda beneficiar de las operaciones de craqueo y de desulfuración oxidativa integradas descritas en el presente documento. Por ejemplo, la materia prima hidrocarbonada puede incluir, pero no se limita a gasóleo de vacío, residuos atmosféricos, materias primas con un alto contenido de hidrógeno, crudo reducido, crudos desmetalizados, crudos enteros, crudo de esquisto de craqueo, carbón licuado, asfaltos de craqueo, gasóleos pesados de coquizador, productos pesados de CCF tales como LCO, HCO y CSO, y combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores, por ejemplo, en un grupo de crudos pesados. El sistema y proceso de la presente invención es particularmente adecuado para una fracción de gasóleo de vacío que tiene un intervalo de ebullición de 300 °C aproximadamente a 565 °C aproximadamente.

15 El catalizador de craqueo catalítico puede ser cualquier catalizador de craqueo adecuado que no interfiera con las reacciones de oxidación contemporáneas. En ciertas realizaciones, el catalizador de craqueo es un catalizador zeolítico sólido, tal como una matriz zeolítica. Las dimensiones y formas adecuadas para el catalizador de craqueo serán evidentes para los expertos en la materia. Por ejemplo, las partículas catalíticas útiles pueden tener un diámetro nominal inferior a 200 micras.

20 La relación en peso de catalizador de craqueo a materia prima hidrocarbonada puede ser cualquier relación adecuada que sea suficiente para producir los productos de reacción deseados y que no interfiera con las reacciones de oxidación contemporáneas. Por ejemplo, en realizaciones que usan una unidad de CCF convencional, las relaciones en peso adecuadas de catalizador de craqueo a materia prima hidrocarbonada se encuentran en el intervalo de 1:1 aproximadamente a 15:1 aproximadamente; en ciertas realizaciones de 1:1 aproximadamente a 10:1 aproximadamente; y en otras realizaciones de 1:1 aproximadamente a 6:1 aproximadamente. En realizaciones que usan una unidad de CCF de alta intensidad, las relaciones en peso adecuadas de catalizador de craqueo a materia prima hidrocarbonada se encuentran en el intervalo de 1:1 aproximadamente a 40:1 aproximadamente, en ciertas realizaciones de 1:1 aproximadamente a 30:1 aproximadamente, y en otras realizaciones de 10:1 aproximadamente a 20:1 aproximadamente.

30 El oxidante gaseoso suministrado a través de la entrada 120 puede ser cualquier fuente oxidante adecuada, incluyendo pero no limitado a oxígeno puro, una mezcla que contiene oxígeno, aire, óxido nitroso y/o sus combinaciones. Cabe señalar que a pesar de que el oxidante gaseoso y la materia prima se ilustran como una sola alimentación, opcionalmente se pueden combinar como alimentaciones separadas. La relación molar de oxidante (átomos de oxígeno disponibles) a compuestos de azufre presentes en la materia prima puede estar en el intervalo de 1:5 aproximadamente a 1:500 mol:mol aproximadamente, en ciertas realizaciones de 1:5 aproximadamente a 1:30 mol:mol aproximadamente y en otras realizaciones de 1:5 aproximadamente a 1:10 mol:mol aproximadamente.

40 Los catalizadores de oxidación adecuados son metales sólidos introducidos como catalizadores heterogéneos, incluyendo compuestos que contienen cobalto, wolframio, níquel, vanadio, molibdeno, platino, paladio, cobre, hierro, titanio, manganeso, magnesio, zinc, cerio o una mezcla de esos compuestos. En ciertas realizaciones, los catalizadores de oxidación particularmente eficaces incluyen compuestos que contienen vanadio, molibdeno, cromo, o una mezcla de esos compuestos.

45 Además, los catalizadores adecuados pueden ser catalizadores homogéneos, por ejemplo, introducidos con la solución de crudo, tales como óxidos y/o complejos metálicos orgánicos de cobre, zinc, cerio, cobalto, wolframio, níquel, vanadio, molibdeno, platino, paladio, hierro y sus mezclas.

50 El aditivo catalítico de oxidación heterogéneo se puede introducir en diversas proporciones, y en ciertas realizaciones, puede no ser necesario en absoluto. Por ejemplo, las cantidades adecuadas de aditivo catalítico de oxidación heterogéneo en base a la cantidad de catalizador de craqueo pueden estar en el intervalo del 0 % en peso aproximadamente al 100 % en peso aproximadamente, en ciertas realizaciones del 10 % en peso aproximadamente al 50 % en peso aproximadamente y en otras realizaciones del 20 % en peso aproximadamente al 30 % en peso aproximadamente.

55 El aditivo catalítico de oxidación heterogéneo se puede introducir en diversas proporciones, y en ciertas realizaciones, puede no ser necesario en absoluto. Por ejemplo, cantidades adecuadas de aditivo catalítico de oxidación homogéneo en base al caudal másico de la materia prima pueden estar en el intervalo del 0 % en peso aproximadamente al 30 % en peso aproximadamente, en ciertas realizaciones del 0,1 % en peso aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente y en otras realizaciones del 1 % en peso aproximadamente al 5 % en peso aproximadamente.

60 Con la integración de procesos de la presente invención, se puede usar el equipo ya existente en las operaciones para desulfurar la materia prima hidrocarbonada de una manera rentable durante operaciones de craqueo existentes.

65

5 En consecuencia, la presente invención consigue los objetivos de proporcionar un proceso de desulfuración y el sistema de desasfaltado integrado que se puede poner en práctica sin necesidad de modificar sustancialmente las instalaciones existentes mediante la adición de equipo, instrumentos y sistemas de control costosos. Además, el producto de reacción que se extrae del reactor de CCF para la recuperación y/o procesamiento adicional tiene una concentración reducida de compuestos orgánicos de azufre, y por lo tanto un impacto químico y físico-químico inferior sobre procesos existentes.

10 Las operaciones unitarias que se encuentran habitualmente en las refinerías existentes se combinan de forma ventajosa y se emplean de una manera que se consiga la desulfuración y el craqueo catalítico líquido con un aumento en la eficacia y la eficiencia. Además, las condiciones operativas en la unidad de CCF se seleccionan para optimizar la escisión de los enlaces C-C asociados a las reacciones de la CCF y también el enlace C-S asociado a las reacciones de desulfuración oxidativa que se producen debido a la presencia de oxidante gaseoso. Las condiciones de desulfuración oxidativa en fase gaseosa incluyen una temperatura en el intervalo de 470 °C aproximadamente a 580 °C aproximadamente; una presión de 1 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente; y un tiempo de residencia en el intervalo de 2 segundos aproximadamente a 6 segundos aproximadamente. Estas condiciones entran dentro de diversas realizaciones de las condiciones de reacción de CCF descritas anteriormente.

20 Además, a diferencia de los procesos de desulfuración oxidativa convencionales que deben usar operaciones unitarias aparte para extraer los subproductos de azufre, el azufre heteroatómico se convierte en dióxido de azufre, que se separa fácilmente de los productos de la reacción de craqueo por el sistema, y el método de la presente invención usa la zona de desasfaltado para llevar a cabo esta etapa necesaria.

25 El método y sistema de la presente invención se han descrito anteriormente y en los dibujos adjuntos; sin embargo, para los expertos en la materia serán evidentes modificaciones y el ámbito de protección de la invención ha de quedar definido por las reivindicaciones siguientes.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para el craqueo catalítico y la desulfuración oxidativa de una materia prima hidrocarbonada que contiene compuestos orgánicos de azufre para así recuperar una corriente de producto que incluye componentes hidrocarbonados de menor punto de ebullición y que tiene una concentración reducida de compuestos orgánicos de azufre, en comparación con la materia prima hidrocarbonada, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 10 a. combinar la materia prima hidrocarbonada, una cantidad eficaz de gas que contiene oxígeno, una cantidad eficaz de catalizador de craqueo calentado y, opcionalmente, una cantidad eficaz de aditivo catalítico heterogéneo que contiene una función de oxidación para formar una suspensión;
- 15 b. mantener la suspensión a través de una zona de reacción de un aparato reactor de craqueo catalítico fluido para oxidar al menos una parte de los compuestos orgánicos de azufre en la materia prima hidrocarbonada para formar compuestos orgánicos de azufre oxidados, la escisión de enlaces carbono-azufre de compuestos orgánicos de azufre oxidados para formar compuestos hidrocarbonados sin azufre y óxido de azufre, y el craqueo catalítico de compuestos oxidados y no oxidados, incluyendo compuestos hidrocarbonados sin azufre no oxidados, compuestos orgánicos de azufre no oxidados, y compuestos orgánicos de azufre oxidados, en compuestos hidrocarbonados con puntos de ebullición más bajos, en el que el craqueo catalítico se produce en condiciones que favorecen el craqueo catalítico sobre el craqueo térmico de compuestos en la materia prima hidrocarbonada;
- 20 c. separar y recuperar componentes de craqueo y partículas catalíticas de craqueo;
- d. regenerar al menos una parte de las partículas catalíticas de craqueo separadas; y
- e. devolver al menos una parte de las partículas catalíticas de craqueo regeneradas con la materia prima hidrocarbonada y el gas que contiene oxígeno en la etapa (a).
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende además la adición de una cantidad eficaz de aditivo catalítico heterogéneo que contiene la funcionalidad de oxidación.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, que además comprende la adición de una cantidad eficaz de aditivo catalítico homogéneo que contiene una función de oxidación a la materia prima aguas arriba de la etapa (a).
- 30 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la zona de reacción trabaja a una temperatura en el intervalo de 400 °C a 565 °C.
5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la zona de reacción trabaja con un tiempo de residencia en el intervalo de 1 segundo a 60 segundos.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la zona de reacción trabaja a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 650 °C.
7. El proceso de la reivindicación 6, en el que la zona de reacción trabaja con un tiempo de residencia en el intervalo de 0,1 segundos a 5 segundos.
- 40 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación en peso de catalizador de craqueo a materia prima hidrocarbonada está en el intervalo de 1:1 a 40: 1.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación en peso de catalizador de craqueo a materia prima hidrocarbonada está en el intervalo de 1:1 a 15: 1.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación molar de oxígeno en el gas que contiene oxígeno a compuestos de azufre presentes en la materia prima hidrocarbonada está en el intervalo de 1:5 a 1:500.
- 50 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aditivo catalítico heterogéneo está en el intervalo del 0 % al 100 % del peso del catalizador de craqueo.
- 55 12. El proceso de la reivindicación 3, en el que el aditivo catalítico homogéneo está en el intervalo de hasta el 30 % en peso de la materia prima hidrocarbonada.

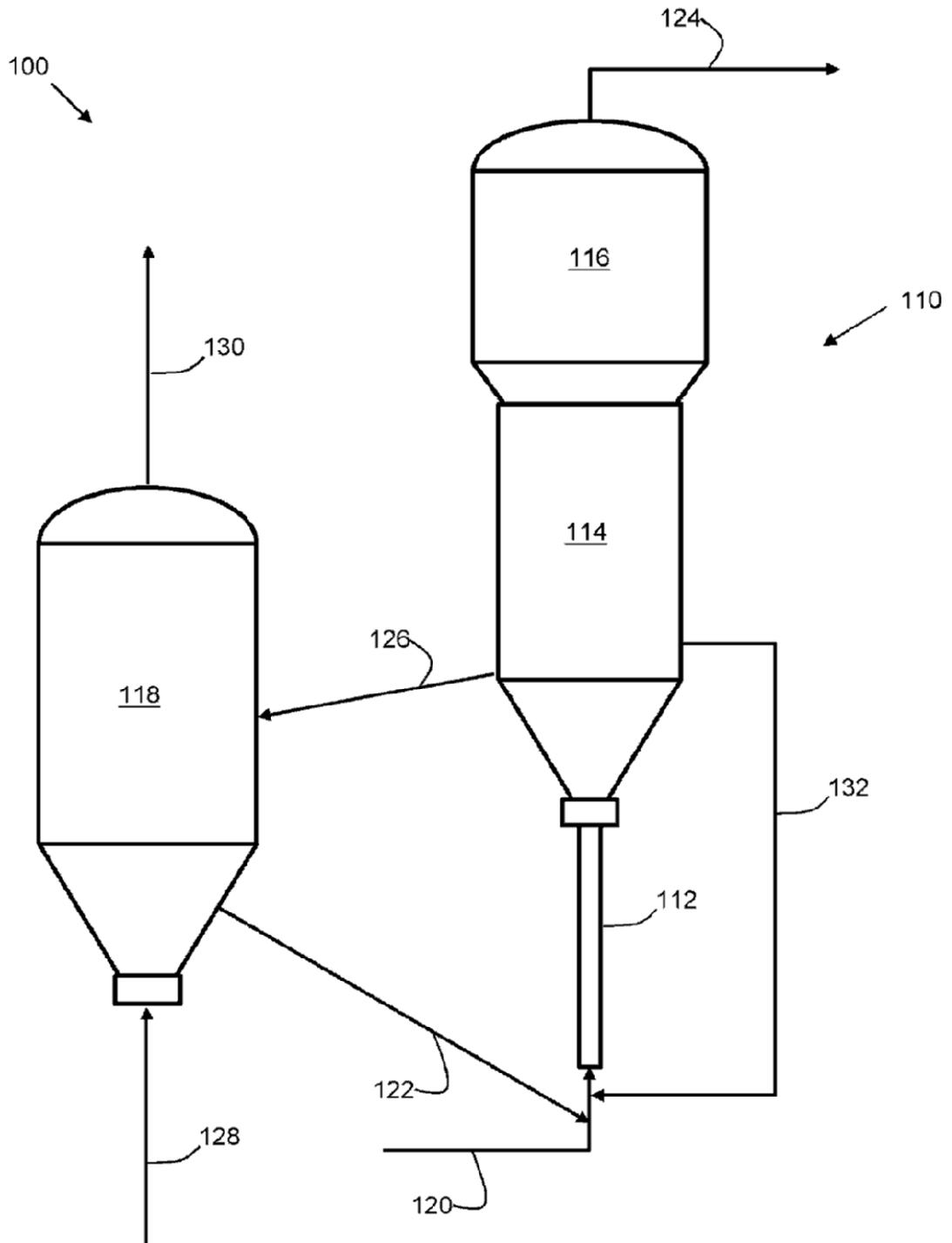


FIG. 1

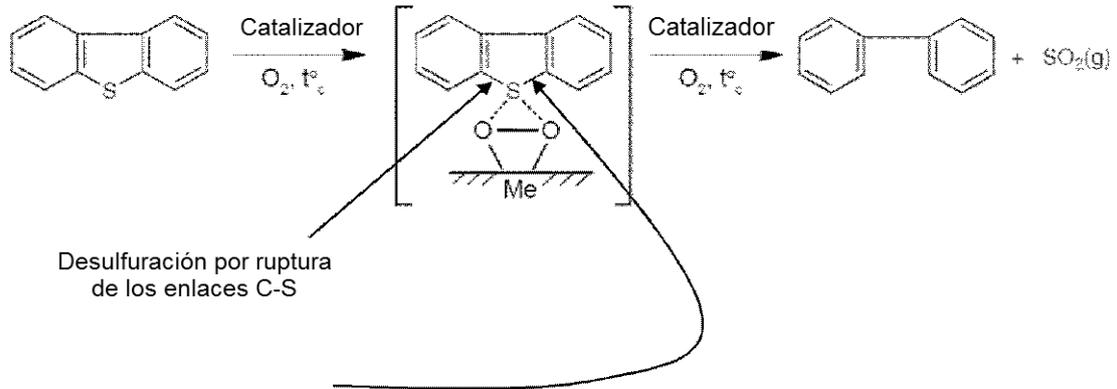


FIG. 2A

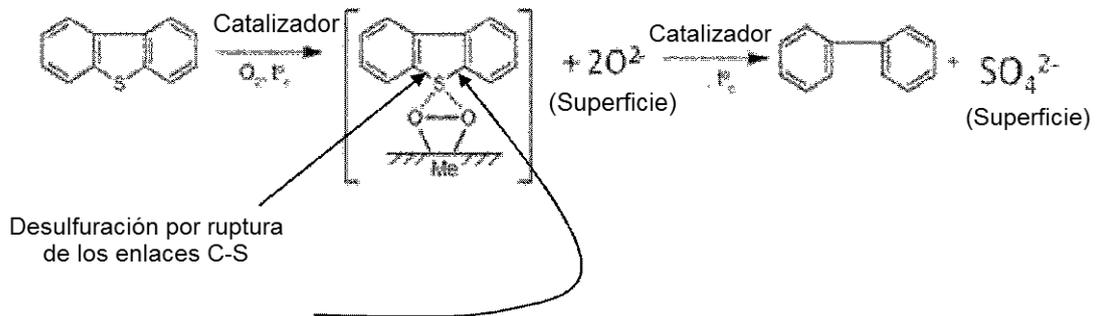


FIG. 2B

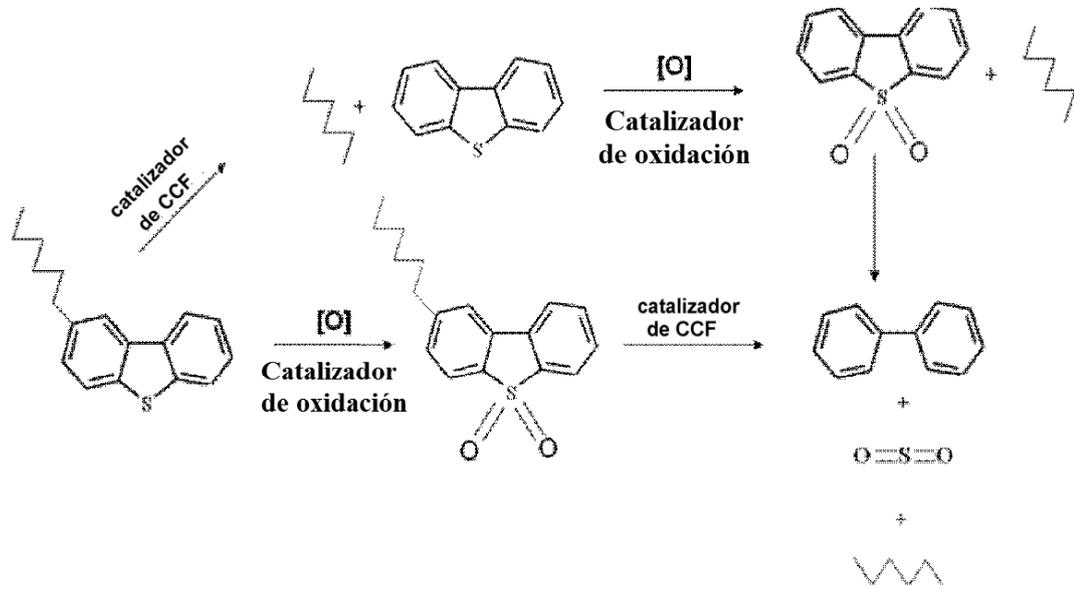


FIG. 3