

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 505**

51 Int. Cl.:

C10G 47/02 (2006.01)

C10G 47/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2005** **E 05739913 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 1753844**

54 Título: **Método de hidroprocesamiento y sistema para mejorar aceite pesado**

30 Prioridad:

28.04.2004 US 566345 P

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

21.09.2016

73 Titular/es:

**HEADWATERS HEAVY OIL, LLC (100.0%)
SUITE 300 10653 SOUTH RIVER FRONT
PARKWAY
SOUTH JORDAN UT 84095, US**

72 Inventor/es:

**LOTT, ROGER K. y
LEE, LAP-KEUNG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 583 505 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 hidroprocesamiento y sistema para mejorar aceite pesado

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**1. El campo de la invención**

5 La presente invención está en el campo de mejorar las materias primas de aceite pesado que incluyen una cantidad significativa de asfaltenos y fracción que hierve por encima de 524 °C (975 °F) en materiales de mayor calidad de menor punto de ebullición. Más particularmente, la invención se refiere a sistemas de hidroprocesamiento que emplean un catalizador de hidroprocesamiento coloidal o molecular que promueve el hidro craqueo y el hidrotratamiento de las materias primas de aceite pesado mientras que también inhibe la incrustación del sistema por precursores de coque y sedimento.

2. La tecnología relevante

15 La demanda mundial de combustibles fósiles refinados está aumentando cada vez más e inevitablemente superará al suministro de crudo de alta calidad, tanto como resultado de las escaseces actuales como debido a las acciones de los cárteles del petróleo. En cualquier caso, a medida que aumenta el precio o la escasez de crudo habrá una demanda cada vez mayor de encontrar formas para explotar mejor las materias primas de menor calidad y extraer valores de combustible de las mismas. A medida que están disponibles formas más económicas de procesar materias primas de menor calidad, tales materias primas pueden posiblemente coger, o incluso superar, a los crudos de mayor calidad, en un futuro no lejano, como la fuente primaria de combustibles fósiles refinados usados para hacer funcionar automóviles, camiones, equipo de granja, avión, y otros vehículos que se basan en combustión interna.

20 Las materias primas de menor calidad se caracterizan porque incluyen cantidades relativamente altas de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 524 °C (975 °F) o mayor. También contienen concentraciones relativamente altas de azufre, nitrógeno y metales. Las fracciones de alto punto de ebullición normalmente tienen un peso molecular alto y/o relación hidrógeno/carbono baja, un ejemplo de las cuales es una clase de compuestos complejos conjuntamente denominados "asfaltenos". Los asfaltenos son difíciles de procesar y comúnmente producen la incrustación de catalizadores y equipo de hidroprocesamiento convencionales.

25 Ejemplos de materias primas de menor calidad que contienen concentraciones relativamente altas de asfaltenos, azufre, nitrógeno y metales incluyen crudo pesado y bitumen de arenas de petróleo, además del fondo del barril y residuo que queda del proceso de refinación convencional (conjuntamente "aceite pesado"). Los términos "fondo del barril" y "residuo" normalmente se refieren a fondos de columnas atmosféricas, que tienen un punto de ebullición de al menos 343 °C (650 °F), o fondos de columnas de vacío, que tienen un punto de ebullición de al menos 524 °C (975 °F). Los términos "alquitrán residual" y "residuo de vacío" se usan comúnmente para referirse a fracciones que tienen un punto de ebullición de 524 °C (975 °F) o mayor.

30 A modo de comparación, el crudo ligero de Alberta contiene aproximadamente 9 % en volumen de residuo de vacío, mientras que el aceite pesado de Lloydminster contiene aproximadamente 41 % en volumen de residuo de vacío, el bitumen de Cold Lake contiene aproximadamente 50 % en volumen de residuo de vacío, y el bitumen de Athabasca contiene aproximadamente 51 % en volumen de residuo de vacío. El residuo contiene incluso mayores concentraciones de fracciones que hierven a o por encima de aproximadamente 343 °C (650 °F), comprendiendo los fondos de columnas de vacío casi exclusivamente fracciones que hierven a o por encima de aproximadamente 524 °C (975 °F).

35 El convertir el aceite pesado en productos finales útiles requiere un amplio procesamiento, que incluye reducir el punto de ebullición del aceite pesado, aumentar la relación de hidrógeno con respecto a carbono, y eliminar impurezas tales como metales, azufre, nitrógeno y compuestos que forman alta cantidad de carbono. Ejemplos de procesos de hidro craqueo catalítico usando catalizadores soportados convencionales para mejorar los fondos de columnas atmosféricas incluyen hidroprocesamiento en lecho fijo, hidroprocesamiento en lecho en ebullición o expandido e hidroprocesamiento en lecho en movimiento. Los procesos no catalíticos usados para mejorar los fondos de columnas de vacío incluyen craqueo térmico, tal como coquización retardada y Flexicoking, y extracción con disolvente. La extracción con disolvente es bastante cara e incapaz de reducir el punto de ebullición del aceite pesado. Los procesos de hidro craqueo catalítico comerciales existentes implican la rápida desactivación del catalizador y el alto coste del catalizador, haciéndolos actualmente inadecuados para el hidroprocesamiento de fondos de columnas de vacío, a menos que se diluyan sustancialmente con fracciones de menor punto de ebullición, tales como los fondos de columnas atmosféricas. La mayoría de los procesos en lecho en ebullición existentes operan a menos del 65 % en peso de conversión, mientras que la mayoría de los procesos en lecho fijo tienen menos de aproximadamente el 25 % en peso de conversión.

55 Una causa importante de la incrustación del catalizador y del equipo es la formación no deseada de coque y sedimento, que frecuentemente resultan cuando los asfaltenos se calientan a las altas temperaturas requeridas para efectuar el craqueo catalítico y térmico. Los catalizadores soportados usados en procesos de hidro craqueo

comerciales tales como procesos en lecho fijo y en lecho en ebullición utilizan catalizadores sólidos soportados que incluyen agrupaciones de sitios catalíticos localizadas dentro de poros o canales en el material de soporte. La mayoría de las materias primas de aceite pesado contienen una porción significativa de moléculas de asfalto, que son o bien demasiado grandes para entrar en los poros del soporte del catalizador o incluso quedan atrapadas dentro de los poros. Las moléculas de asfalto que quedan atrapadas en los poros desactivan los sitios del catalizador en los poros bloqueados. De esta forma, moléculas de asfalto más pequeñas pueden bloquear progresivamente todos los sitios del catalizador, desactivando completamente el catalizador.

Además, moléculas de asfalto más grandes forman radicales libres, al igual que otras moléculas de hidrocarburo en la materia prima, pero, a diferencia de las moléculas más pequeñas en la materia prima, son demasiado grandes como para entrar en los poros del catalizador. Debido a esto, son generalmente incapaces de reaccionar con radicales de hidrógeno localizados en los sitios del catalizador. Como resultado, los radicales libres de asfalto más grandes están libres para reaccionar con el asfalto y otros radicales libres en la materia prima, formando así moléculas más grandes que continúan aumentando en tamaño que pueden incrustarse en tanto el catalizador como el equipo de hidroprocesamiento mediante la formación de precursores de coque y sedimento. La tendencia de los asfaltos a formar coque y sedimento aumenta a medida que aumenta el nivel de conversión del residuo debido a las condiciones más energéticas requeridas para aumentar la conversión. Las reacciones no deseables y el incrustamiento que implican al asfalto enormemente aumentan los costes de catalizador y de mantenimiento de los procesos de hidrocrackeo en lecho en ebullición y en lecho fijo. También hacen inadecuados los procesos comerciales existentes para el hidroprocesamiento de fondos de columnas de vacío y otras materias primas de calidad muy baja ricas en asfaltos.

El agravar los niveles de conversión relativamente bajos usando sistemas de hidroprocesamiento en lecho fijo es la incapacidad para convertir proporcionalmente la fracción de asfaltos al mismo nivel de conversión que el aceite pesado en conjunto. Similarmente, aún cuando los sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición sean capaces de operar a niveles de conversión sustancialmente mayores que los sistemas de lecho fijo, la desproporcionada conversión de asfaltos con respecto al aceite pesado en conjunto también es un problema con los sistemas en ebullición. El resultado de la desproporcionada conversión es una formación progresiva de asfaltos en la materia prima procesada, con un aumento concomitante en la verosimilitud de que el coque y el sedimento se formarán en el reactor y otro equipo de procesamiento.

Otro problema, particularmente crucial en el caso de los procesos en lecho en ebullición, implica la continuada reacción de radicales libres en las zonas libres de catalizador localizadas (i) entre la copa de recirculación de líquido y el extremo superior del lecho de catalizador expandido, (ii) entre el plenum y la placa de rejilla del distribuidor en el fondo del lecho de catalizador, (iii) fuera de los catalizadores sólidos dentro del lecho de catalizador expandido, y (iv) dentro del separador en caliente. Los radicales libres de hidrocarburos generados a temperaturas elevadas dentro del lecho en ebullición son generalmente capaces de someterse a hidrogenación en la zona de catalizador expandido como está previsto (excepto por moléculas de asfalto más grandes, como se trata anteriormente). Sin embargo, es difícil que las reacciones de hidrogenación catalizadas se produzcan dentro de las zonas libres de catalizador. Además, a medida que el producto se extrae y se envía al separador en caliente, los radicales libres de hidrocarburos continúan persistiendo y pueden generarse adicionalmente a altas temperaturas de la materia prima dentro del separador en caliente, que solo pueden ser aproximadamente 2-4 °C (3,6-7,2 °F) inferiores a la temperatura de la materia prima en el lecho en ebullición. Debido a que el separador en caliente no incluye catalizador, los radicales libres tienden a polimerizarse entre sí en vez de ser tapados por hidrógeno mediante hidrogenación catalítica, produciendo así la formación de precursores de coque y sedimento con una alta tendencia a la incrustación del separador en caliente, intercambiadores de calor aguas abajo, e incluso la columna de destilación a vacío. La formación de precursores de coque y sedimento en el separador en caliente se agrava en el caso en el que la materia prima incluya una concentración significativa de asfaltos. Aparte de la incrustación del equipo, los sedimentos frecuentemente conducen a inestabilidad del residuo cuando se usa como fueloil.

Para prevenir la incrustación del separador en caliente, el reactor de hidrocrackeo en lecho en ebullición LC-Fining en Syncrude Canada en la Provincia de Alberta, Canadá, se ha modificado para reducir la temperatura de la materia prima parcialmente mejorada dentro del separador en caliente con el fin de reducir la formación de radicales libres y la formación de sedimentos asociada y la incrustación que de otro modo se produciría en ausencia de refrigeración. Esto se lleva a cabo usando un temple del aceite, en el que el aceite del refrigerador se bombea a presión elevada a la entrada del separador en caliente con el fin de reducir la temperatura del producto del reactor que entra en el separador en caliente.

Otro problema asociado a los procesos de hidrocrackeo en lecho en ebullición convencionales es la necesidad de controlar cuidadosamente la temperatura y dispersar rápidamente el calor que se acumula dentro de las áreas estancadas en todo el lecho entero. Debido a que muchas reacciones de hidroconversión son exotérmicas, y debido a que el calor puede aumentar la velocidad de ciertas reacciones, la formación de puntos estancados cuando las partículas de catalizador soportado no están apropiadamente fluidizadas dentro del reactor de lecho en ebullición puede producir reacciones que rápidamente están fuera de control. Los puntos estancados de elevada temperatura pueden promover la formación de precursores de coque y sedimento, que pueden unir las partículas de catalizador juntas para formar bolas de catalizador que son demasiado pesadas para ser fluidizadas. Las reacciones exotérmicas tienden a persistir alrededor de las bolas de catalizador y zonas estancadas. Un reactor de lecho en

ebullición en realidad estalló debido a reacciones fuera de control no controladas aceleradas por zonas estancadas producidas por la mala distribución de hidrógeno, matando supuestamente a varios trabajadores en la proximidad del reactor. Por tanto, se colocan termopares en todo el lecho en ebullición con el fin de monitorizar y mantener una temperatura uniformemente controlada en todo el reactor.

5 Los sistemas de hidrocrackeo en lecho fijo son incluso más propensos a problemas asociados al sobrecalentamiento debido a la proximidad más estrecha de las partículas de catalizador sólido inmóviles. Como resultado, los sistemas en lecho fijo deben ser operados usando un lecho poco profundo de catalizador solo y mientras que se inyecta hidrógeno frío entre los lechos de catalizador para moderar la temperatura antes de introducir la alimentación parcialmente convertida y el producto al siguiente lecho de catalizador. A diferencia de un sistema de lecho en ebullición, en el que catalizador nuevo se añade continuamente o periódicamente y el catalizador gastado se extrae continuamente o periódicamente, el catalizador en un sistema en lecho fijo solo puede cambiarse parando completamente y limpiando el reactor. Además, los asfaltenos, el coque y el sedimento taponan el lecho de catalizador, causando una caída en la presión. Por los motivos anteriores, los sistemas de hidrocrackeo en lecho fijo normalmente solo operan durante menos de 8 meses a la conversión más baja de aproximadamente el 15-25 %, en comparación con los sistemas de lecho en ebullición que normalmente tienen una conversión de aproximadamente el 50-60 % durante hasta dos años antes de la parada, debido a la incrustación del catalizador que desactiva progresivamente el catalizador.

20 Un intento por obtener los beneficios de tanto los sistemas de lecho en ebullición como de lecho fijo es el llamado sistema de "lecho en movimiento", en el que catalizador nuevo se añade periódicamente a la parte superior de un lecho de catalizador y el catalizador gastado se extrae periódicamente del fondo del lecho de catalizador. Sin embargo, este proceso ha tenido poco éxito comercial debido a la dificultad en realidad de añadir y extraer el catalizador, mientras continúa operando a las altas presiones requeridas para mantener el proceso de hidroconversión en marcha.

25 En vista de lo anterior, hay una necesidad continua de desarrollar métodos y sistemas de hidroprocesamiento mejorados que puedan usarse a un nivel comercial para mejorar las materias primas de aceite pesado. También hay una necesidad de desarrollar métodos y sistemas de hidroprocesamiento que puedan usarse para mejorar los fondos de columnas de vacío y otras materias primas de aceite pesado de baja calidad que deben ahora procesarse a niveles de conversión muy bajos para prevenir la incrustación del equipo.

30 El documento US 6.004.453 desvela un proceso para el hidrocrackeo de una materia prima de aceite de hidrocarburos pesados, una porción sustancial de la cual hierve por encima de 524 °C, que comprende:

35 (a) preparar una alimentación de suspensión de una mezcla de materia prima de aceite de hidrocarburos pesados y de aproximadamente el 0,01-4,0 % en peso (basado en materia prima nueva) de partículas de aditivo inhibidor del coque seleccionadas del grupo que consiste en carbón, no carbón, ceniza volante, piritas y compuestos de hierro que no son catalizadores de la hidrogenación activos, pasar dicha alimentación de suspensión hacia arriba a través de una zona de hidrocrackeo vertical confinada en presencia de hidrógeno y en ausencia de un catalizador de hidrogenación activo, siendo dicha zona de hidrocrackeo mantenida a una temperatura por encima de aproximadamente 450 °C, una presión de al menos 3,5 MPa y una velocidad espacial de hasta 4 volúmenes de aceite de hidrocarburos por hora por volumen de la capacidad de la zona de hidrocrackeo,

40 (b) extraer de la parte superior de dicha zona de hidrocrackeo un efluente mixto que contiene una fase gaseosa que comprende hidrógeno y vapor de hidrocarburos y una fase líquida que comprende hidrocarburos pesados,

(c) pasar dicho efluente mixto a un recipiente del separador en caliente,

45 (d) extraer de la parte superior del separador una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y vapor de hidrocarburos,

(e) extraer del fondo del separador una corriente líquida que comprende hidrocarburos líquidos y partículas del aditivo inhibidor de coque,

50 (f) fraccionar la corriente líquida separada para obtener una corriente de fondo de alquitrán que hierve por encima de 495 °C, conteniendo dicha corriente de alquitrán dichas partículas de aditivo, y una fracción de gasoil pesado aromático que hierve en el intervalo de 360 a 524 °C,

(g) recircular al menos parte de dicha corriente de alquitrán que contiene partículas de aditivo para formar aproximadamente el 5 al 15 % en peso de la materia prima a la zona de hidrocrackeo, y

(h) recircular al menos parte de dicha fracción de gasoil pesado aromático para formar aproximadamente el 15 al 50 % en peso de la materia prima a la zona de hidrocrackeo.

El documento US 5.374.348 describe un proceso para el hidrocrqueo de una materia prima de aceite de hidrocarburos pesados, una porción sustancial de la cual hierve por encima de 524 °C, que comprende:

- 5 (a) pasar una alimentación de suspensión de (1) materia prima nueva de aceite de hidrocarburos pesados y una recirculación de hidrocarburos pesados y (2) de aproximadamente 0,01-4 % en peso (basado en materia prima nueva) de partículas de aditivo de sulfato de hierro que tienen tamaños inferiores a 45 µm teniendo al menos el 50 % en peso de las partículas tamaños inferiores a 10 µm, hacia arriba a través de una zona de hidrocrqueo vertical confinada, estando dicha zona de hidrocrqueo mantenida a una temperatura entre aproximadamente 350° y 600 °C, una presión de al menos 3,5 MPa y una velocidad espacial de hasta 4 volúmenes de aceite de hidrocarburos nuevo por hora por volumen de capacidad de la zona de hidrocrqueo,
- 10 (b) extraer de la parte superior de dicha zona de hidrocrqueo un efluente mixto que contiene una fase gaseosa que comprende hidrógeno y vapor de hidrocarburos y una fase líquida que comprende hidrocarburos pesados,
- (c) pasar dicho efluente mixto a un recipiente del separador en caliente,
- 15 (d) extraer de la parte superior del separador una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y vapor de hidrocarburos,
- (e) extraer del fondo del separador una corriente líquida de hidrocarburos pesados que comprende hidrocarburos pesados y partículas del aditivo de sulfato de hierro convertidas principalmente en una fase de sulfuro de hierro,
- 20 (f) fraccionar la corriente líquida de hidrocarburos pesados separada para obtener un aceite pesado que hierve por encima de 450 °C, conteniendo dicho aceite pesado dichas partículas de aditivo, y
- (g) recircular dicho aceite pesado fraccionado que contiene dichas partículas de aditivo y mezclarlo con la suspensión de alimentación de la zona de hidrocrqueo en una cantidad de hasta el 40 % en peso de la suspensión de alimentación combinada.
- 25 El documento US 5.108.581 desvela un proceso catalítico para hidroconvertir materias primas hidrocarbonáceas pesadas en productos de menor punto de ebullición, en el que un concentrado de precursor de catalizador o concentrado de catalizador se prepara primero en un medio de aceite pesado, luego se alimenta a una zona de hidroconversión que también puede contener un catalizador de hidrotratamiento soportado.
- 30 El documento US 5.372.705 describe un método de hidroconvertir catalíticamente una corriente de alimentación de hidrocarburos que contiene una cantidad sustancial de componentes que hierven por encima de aproximadamente 538 °C para convertir una porción sustancial de los mismos en compuestos que hierven por debajo de 538 °C. Más particularmente, aditivo de aceite pesado aromático, tal como Heavy Cycle Gas Oil, se añade a una corriente de alimentación de hidrocarburos pesados y la corriente se pone en contacto con un catalizador sólido y un naftenato metálico miscible con aceite.
- 35 El documento US 5.868.923 desvela un proceso de hidroconversión en lecho en ebullición que utiliza un catalizador heterogéneo bimodal y un compuesto de catalizadores miscibles con aceite que contiene metal para lograr una reducción en el sedimento, un aumento en la conversión, una reducción en la energía utilizada para mantener las condiciones de reacción y aumentos de la estabilidad del lecho de catalizador en ebullición.
- 40 El documento US 5.622.616 desvela que la hidroconversión de aceite de hidrocarburos pesados usando catalizador heterogéneo sólido y pequeñas cantidades de compuesto miscible con aceite, como naftenato de molibdeno, mejora las propiedades del volumen de poro total del catalizador.
- 45 El documento US 6.136.179 se refiere a un proceso de hidroconversión catalítica de un aceite de hidrocarburos pesados que contiene una porción sustancial de componentes que tienen un punto de ebullición atmosférica por encima de 565 °C para dar un aceite de hidrocarburos producto que contiene componentes que tienen un punto de ebullición por debajo de aproximadamente 565 °C. El proceso incluye las etapas de mezclar un aceite de hidrocarburos pesados con un compuesto de molibdeno soluble en aceite, introducir la mezcla resultante en una zona de hidroconversión, introducir un gas de alimentación del reactor en la zona de hidroconversión y recuperar el aceite de hidrocarburos producto de la zona de hidroconversión.
- 50 El documento US 4.066.530 desvela que un proceso de hidroconversión catalítica se efectúa haciendo reaccionar con hidrógeno un aceite hidrocarbonáceo pesado que contiene un catalizador que comprende un componente de hierro y un componente de otro metal catalíticamente activo preparado disolviendo un compuesto de metal soluble en aceite en el aceite y convirtiendo el compuesto de metal en el aceite en el componente de metal catalíticamente activo correspondiente. Los compuestos solubles en aceite preferidos son compuestos de molibdeno.

Roger K. Lott et al. tratan "(HC)₃ Process - A Slurry Hydrocracking Technology Designed to Convert Bottoms and Heavy Oils", 7th UNITAR International Conference of Heavy Crude and Tar Sands, Beijing, 27-30 de octubre de 1998, páginas 1-8.

5 Alberto Del Bianco et al. en Chemtech, Noviembre de 1995, páginas 35-43 tratan la mejora de aceite pesado usando procesos en suspensión.

Bernard Fixari et al., Energy & Fuels 1994, 8, 588-592 tratan "New Developments in Deep Hydroconversion of Heavy Oil Residues with Dispersed Catalysts. 1. Effect of Metals and Experimental Conditions" y A. Del Bianco et al. en Energy & Fuels 1994, 8, 593-597 tratan "New Developments in Deep Hydroconversion of Heavy Oil Residues with Dispersed Catalysts. 2. Kinetic Aspects of Reaction".

10 N. Panariti et al. en Applied Catalysis A: General 204 (2000) 203-213 tratan "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts, Part 1. Catalysts activity and selectivity" y N. Panariti et al. en Applied Catalysis A: General 204 (2000) 215-222 tratan "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts, Part 2. Effect of operating conditions".

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

15 La presente invención se refiere a un método de hidroprocesamiento de una materia prima de aceite pesado según la reivindicación 1 y a un sistema de hidroprocesamiento según la reivindicación 24. Realizaciones adicionales de la invención se reivindican en las reivindicaciones dependientes.

20 La presente invención implica métodos y sistemas para el hidroprocesamiento de materias primas de aceite pesado en un reactor para formar una materia prima mejorada y entonces someter la materia prima mejorada a un proceso de separación en caliente de un modo que se inhiba o elimine la formación de precursores de coque y sedimento. Los métodos y sistemas inventivos utilizan un catalizador de hidroprocesamiento coloidal o molecular que vence los problemas asociados al uso de catalizadores soportados porosos en mejorar las materias primas de aceite pesado, particularmente la incapacidad de los catalizadores soportados porosos de procesar eficazmente moléculas de asfalteno. El resultado es uno o más de reducción de la incrustación de equipos, aumento del nivel de conversión, que permite que el reactor procese un intervalo más ancho de materias primas de menor calidad, y uso más eficiente del catalizador soportado si se usa en combinación con el catalizador coloidal o molecular.

30 En lugar de, o además de, un catalizador sólido soportado, partículas o moléculas de tamaño coloidal de un catalizador de hidroprocesamiento se dispersan en toda la materia prima, estando una porción significativa asociada a moléculas de asfalteno que pueden estar presentes en la materia prima. A medida que las moléculas de asfalteno forman radicales libres durante el craqueo térmico, las partículas o moléculas de catalizador coloidal estrechamente asociadas catalizan una reacción entre los radicales del asfalteno y el hidrógeno, promoviendo así preferencialmente reacciones de mejora beneficiosas para formar moléculas de hidrocarburo más pequeñas que contienen menos azufre en lugar de formar precursores de coque y sedimento. Como resultado, la fracción de asfaltenos encontrada en las materias primas de aceite pesado puede mejorarse en materiales más útiles junto con los otros hidrocarburos en la materia prima en vez de simplemente ser un precursor de coque y de sedimento, es decir, en el mejor de los casos, un producto residual que debe ser desechado y, en el peor de los casos, el peor enemigo que puede desactivar rápidamente el catalizador y/o incrustarse en el equipo de procesamiento, requiriendo cantidades sustancialmente mayores de catalizador y/o costosas paradas y operaciones de limpieza. El parar repetidamente los recipientes presurizados que implican ciclos de temperatura alta y presión alta puede aumentar enormemente el riesgo de dañar la integridad mecánica del equipo y reducir su vida operativa.

40 El catalizador coloidal o molecular usado dentro del método y sistemas según la invención normalmente se forma *in situ* dentro de la materia prima de aceite pesado antes de, o tras comenzar, el hidroprocesamiento de la materia prima. Según una realización, una composición de precursor de catalizador soluble en agua que comprende un compuesto organometálico o complejo se mezcla con la materia prima de aceite pesado que contiene moléculas que llevan azufre y se mezcla minuciosamente con el fin de lograr una dispersión muy alta del precursor dentro de la materia prima antes de la formación del catalizador. Una composición de precursor de catalizador a modo de ejemplo es un complejo de 2-etilhexanoato de molibdeno que contiene aproximadamente el 15 % en peso de molibdeno.

50 Con el fin de garantizar la mezcla completa de la composición de precursor dentro de la materia prima, la composición de precursor de catalizador se mezcla previamente con un diluyente de aceite de hidrocarburos (por ejemplo, gasoil de vacío, aceite de decantación, aceite recirculado o gasoil ligero) para crear una mezcla de precursor diluida, que a partir de aquí se mezcla con la materia prima de aceite pesado. La temperatura de descomposición de la composición de precursor de catalizador está seleccionada de manera que sea suficientemente alta de manera que la composición de precursor de catalizador resista a la sustancial descomposición prematura antes de que se haya logrado la mezcla íntima de la composición de precursor de catalizador dentro de la materia prima. El posterior calentamiento de la materia prima a una temperatura suficiente para producir la liberación de sulfuro de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburo que llevan azufre, bien antes o bien tras comenzar el hidroprocesamiento, produce la composición de precursor de catalizador que se ha mezclado íntimamente con la materia prima para dar moléculas de catalizador de sulfuro metálico individuales y/o partículas

extremadamente pequeñas que son de tamaño coloidal (es decir, inferiores a 100 nm, preferentemente inferiores a aproximadamente 10 nm, más preferentemente inferiores a aproximadamente 5 nm, y lo más preferentemente inferiores a aproximadamente 1 nm).

5 Una vez formado, el compuesto de catalizador de sulfuro metálico, que se disocia de la porción de aceite soluble del precursor de catalizador, es altamente polar. Por otra parte, las materias primas de aceite son muy hidrófobas, haciendo imposible dispersar las partículas de catalizador de sulfuro metálico hidrófilo más grandes en partículas de tamaño más pequeño dentro de la materia prima, mucho menos dar una dispersión coloidal o molecular de catalizador. Esto es cierto si el compuesto de catalizador metálico se añade directamente a la materia prima de aceite como un polvo sólido o como parte de una disolución acuosa en lugar de usando una composición de precursor de catalizador soluble en agua como en la presente invención para formar el compuesto de catalizador *in situ* dentro de la materia prima. Es por este motivo que la composición de precursor soluble en aceite se mezcla íntimamente con la materia prima antes de la descomposición de la composición de precursor de catalizador y la formación del compuesto de catalizador.

15 Si la composición de precursor de catalizador soluble en agua se mezcla bien en toda la materia prima de aceite pesado antes de la descomposición, los átomos del catalizador metálico y/o los compuestos de catalizador metálico se separarán físicamente entre sí y se rodearán por las moléculas de materia primera de aceite pesado, que se cree que previene o inhibe la aglomeración sustancial. Se ha encontrado que el premezclar la composición de precursor de catalizador con un diluyente de aceite de hidrocarburos antes de mezclar la mezcla de precursor diluida resultante dentro de la materia prima ayuda enormemente a asegurar que la mezcla completa de la composición de precursor dentro de la materia prima se produzca antes de la descomposición de la composición de precursor para dar el catalizador, particularmente en el caso de aplicaciones industriales a gran escala. El resultado de la mezcla completa es que toda, o una porción sustancial, de la composición de precursor de catalizador se convierte en moléculas de sulfuro de metal individuales, o partículas de tamaño coloidal, en lugar de partículas de sulfuro de metal más grandes que comprenden un gran número de compuestos de sulfuro de metal unidas juntas. Por otra parte, el fallo en mezclar íntimamente la composición de precursor soluble en aceite en la materia prima antes de la descomposición del precursor produce la formación de partículas de catalizador más grandes (es decir, de tamaño de micras o mayor) que comprende un número relativamente grande de moléculas de sulfuro de metal unidas juntas en vez de una dispersión molecular o coloidal del catalizador de sulfuro metálico.

30 A pesar de la naturaleza generalmente hidrófoba de las materias primas de aceite pesado, debido a que las moléculas de asfalto generalmente tienen un gran número de grupos funcionales de oxígeno, azufre y nitrógeno, además de constituyentes de metal asociados tales como níquel y vanadio, la fracción de asfaltenos es significativamente menos hidrófoba y más hidrófila que otros hidrocarburos dentro de la materia prima. Las moléculas de asfalto, por tanto, generalmente tienen una mayor afinidad por el catalizador de sulfuro metálico polar, particularmente cuando está en un estado coloidal o molecular, en comparación con hidrocarburos más hidrófobos en una materia prima de aceite pesado. Como resultado, una porción significativa de las moléculas de sulfuro de metal polares o partículas coloidales tienden a asociarse a las moléculas de asfalto más hidrófilas y menos hidrófobas en comparación con los hidrocarburos más hidrófobos en la materia prima. La estrecha proximidad de las partículas de catalizador o moléculas a las moléculas de asfalto ayuda a promover reacciones de mejora beneficiosas que implican radicales libres formados mediante craqueo térmico de la fracción de asfaltenos. Este fenómeno es particularmente beneficioso en el caso de aceites pesados que tienen un contenido de asfaltenos relativamente alto, que de otro modo son difíciles, si no imposibles, de mejorar usando técnicas de hidroprocesamiento convencionales debido a la tendencia de los asfaltenos a desactivar catalizadores soportados porosos y depositar coque y sedimentos sobre o dentro del equipo de procesamiento.

45 Según una realización, los átomos del catalizador metálico liberados del compuesto de precursor organometálico o complejo reaccionan con azufre liberado de la materia prima de aceite pesado durante el calentamiento para dar compuestos de catalizador metálico que comprenden uno o más tipos de sulfuros metálicos. Un ejemplo no limitante de un catalizador de sulfuro metálico útil que puede emplearse en los métodos y sistemas según la invención es disulfuro de molibdeno. Un ejemplo no limitante de una composición de precursor de catalizador usada para formar disulfuro de molibdeno es 2-etilhexanoato de molibdeno.

50 El catalizador coloidal o molecular generalmente nunca se desactiva debido a que no está contenido dentro de los poros de un material de soporte. Además, debido al contacto íntimo con las moléculas de aceite pesado, las partículas de catalizador molecular o catalizador coloidal pueden catalizar rápidamente una reacción de hidrogenación entre átomos de hidrógeno y radicales libres formados a partir de las moléculas de aceite pesado. Aunque el catalizador molecular o coloidal abandona el reactor con el producto mejorado, está siendo constantemente sustituido con catalizador nuevo contenido en la materia prima entrante. Como resultado, las condiciones de proceso, rendimiento y niveles de conversión siguen siendo significativamente más constantes con el tiempo en comparación con los procesos que utilizan catalizadores sólidos soportados como único catalizador de hidroprocesamiento. Además, debido a que el catalizador coloidal o molecular se dispersa más libremente en toda la materia prima, que incluye estar íntimamente asociado a asfaltenos, los niveles de conversión y el rendimiento pueden aumentarse significativamente o sustancialmente en comparación con sistemas de hidroprocesamiento convencionales.

El catalizador coloidal o molecular más uniformemente dispersado también es capaz de distribuir más uniformemente los sitios de reacción catalíticos en toda la cámara de reacción y materia prima. Esto reduce la tendencia de los radicales libres a reaccionar entre sí para formar moléculas de precursor de coque y sedimento en comparación con los reactores de lecho en ebullición que solo usan un catalizador soportado relativamente grande (por ejemplo, 1/4" x 1/8" o 1/4" x 1/16") (6,35 mm x 3,175 mm o 6,35 mm x 1,5875 mm), en el que las moléculas de aceite pesado deben difundir dentro de los poros del soporte de catalizador para alcanzar los sitios activos del catalizador. Como se ha citado previamente, un reactor de lecho en ebullición tiene inherentemente zonas libres de catalizador en el fondo del reactor (plénium) y desde arriba el nivel de catalizador expandido hasta la copa de recirculación. En estas zonas libres de catalizador las moléculas de aceite pesado continúan experimentando reacciones de craqueo térmico para formar radicales libres que pueden reaccionar entre sí para producir moléculas de precursor de coque y sedimento. Algunos de los radicales libres así formados también saldrán del reactor como parte de la materia prima mejorada en el separador en caliente.

Al nivel más básico, los sistemas de hidroprocesamiento según la invención normalmente incluirán al menos un reactor de hidrocrqueo en el que se introduce el gas hidrógeno y una materia prima de aceite pesado que contiene compuestos de azufre que tiene un catalizador coloidal o molecular disperso en su interior y al menos un separador en caliente en el que se introduce la materia prima mejorada del reactor de hidrocrqueo. La materia prima normalmente se precalienta antes de introducirse en el reactor de hidrocrqueo. La materia prima y el gas hidrógeno se mantienen a presión relativamente alta con el fin de que el hidrógeno se disuelva dentro de la materia prima y esté disponible para la reacción catalítica con la materia prima en presencia del catalizador coloidal o molecular. Según una realización, la materia prima y el gas hidrógeno se introducen en el fondo del reactor de hidrocrqueo y la materia prima mejorada se extrae de la parte superior del reactor. Al reactor de hidrocrqueo que comprende una fase gaseosa, que consiste principalmente en hidrógeno, metano, etano y otros productos de hidrocarburos vaporizados, y una materia prima de aceite pesado que contiene el catalizador coloidal o molecular como fase líquida, se le denominará en lo sucesivo un "reactor de fase en suspensión".

La materia prima mejorada extraída del reactor de hidrocrqueo o bien se alimenta directamente en el separador en caliente o bien se somete a uno o más procesos intermedios y entonces se alimenta en el separador en caliente con el fin de separar los gases y líquidos volátiles de la fracción de líquido no volátil antes del procesamiento adicional. Debido a que al menos una porción del catalizador coloidal o molecular se queda con la materia prima mejorada a medida que se extrae del reactor de hidrocrqueo (es decir, catalizador "residual"), continúa estando disponible como catalizador de hidroprocesamiento dentro del separador en caliente ya que la materia prima mejorada también contendrá normalmente hidrógeno disuelto en su interior. Como resultado, es posible mantener la materia prima mejorada a aproximadamente, o justamente por debajo de, la temperatura de la materia prima dentro del reactor de hidrocrqueo mientras que se reduce o elimina el riesgo de formación de coque y la incrustación del separador en caliente u otro equipo aguas abajo del reactor de hidrocrqueo. El mantenimiento de la materia prima mejorada a una temperatura alta dentro del separador en caliente aumenta la eficiencia del proceso global (i) aumentando la proporción de líquidos que son volátiles a la temperatura de separación en caliente y que pueden, por tanto, eliminarse de la fracción de líquido no volátil mediante evaporación, (ii) continuando las beneficiosas reacciones de hidroprocesamiento, y (iii) obviando la necesidad de introducir aceite de temple en el separador en caliente, que (iv) también reduce la carga adicional en la columna de destilación.

En una realización, un sistema de hidroprocesamiento según la invención incluye un único reactor de hidrocrqueo en combinación con un único separador en caliente. Este sistema de hidroprocesamiento básico puede comprender un módulo dentro de un sistema de refino más complejo mayor. Reactores de hidrocrqueo a modo de ejemplo que pueden usarse como único reactor de hidrocrqueo en esta realización incluyen, pero no se limitan a, reactores de fase en suspensión y reactores de lecho en ebullición.

Alternativamente, los sistemas de hidroprocesamiento según la invención pueden incluir más de un reactor de hidroprocesamiento, que incluyen una pluralidad de reactores de fase en suspensión, o uno o más reactores de fase en suspensión en combinación con uno o más reactores de lecho en ebullición, de lecho fijo o de lecho en movimiento. Los sistemas de hidroprocesamiento pueden incluir uno o más separadores en caliente colocados en cualquier parte dentro del sistema. Los sistemas de hidroprocesamiento que incluyen múltiples reactores de hidroprocesamiento y/o múltiples separadores en caliente pueden comprender un módulo dentro de un sistema de refino más complejo mayor.

Un sistema de hidroprocesamiento según una realización incluye un reactor de fase en suspensión, un lecho en ebullición y un separador en caliente. El reactor de fase en suspensión se usa para mejorar una materia prima de aceite pesado que incluye un catalizador coloidal o molecular antes de introducir la materia prima mejorada que contiene el catalizador coloidal o molecular en un lecho en ebullición que incluye un catalizador sólido soportado para hidroprocesamiento adicional, que incluye la eliminación de azufre, nitrógeno y metales traza de la materia prima mejorada. En comparación con las moléculas en la fracción de mayor punto de ebullición (incluyendo la fracción de asfaltenos) en la materia prima original, tales moléculas en la materia prima mejorada serán más pequeñas y podrán difundir mejor en los poros del catalizador sólido soportado en el reactor de lecho en ebullición, reduciéndose la tendencia de las moléculas de hidrocarburos de tamaño excesivo a de otro modo taponar los poros de y desactivar el catalizador sólido soportado. A medida que el catalizador coloidal o molecular de la materia prima mejorada se distribuya libremente y ampliamente en todo el reactor de lecho en ebullición, que incluye las zonas

fuera del lecho de catalizador sólido expandido, el catalizador coloidal o molecular proporcionará transferencia de hidrógeno adicional para tapar los radicales libres fuera del catalizador sólido soportado, reduciendo así adicionalmente la formación de sedimento y precursores de coque en el lecho en ebullición y protegiendo al catalizador sólido soportado de ser incrustado y desactivado por tales precursores de sedimento y de coque. La materia prima mejorada y adicionalmente hidroprocesada se alimenta entonces a un separador en caliente para eliminar gases y fracciones volátiles de la fracción de líquido. A diferencia de las materias primas mejoradas de los lechos en ebullición que solo incluyen un catalizador sólido soportado y no catalizador coloidal o molecular, no se requiere temple de la materia prima mejorada y adicionalmente hidroprocesada debido a la presencia continua de catalizador coloidal o molecular residual dentro del separador en caliente.

Según una variación, un primer separador en caliente está dispuesto entre el reactor de fase en suspensión y el lecho en ebullición con el fin de eliminar las fracciones gaseosas y volátiles de la materia prima mejorada en lugar de introducirlas en el lecho en ebullición, aumentando así la concentración de fracciones de mayor punto de ebullición que puede mejorarse en el lecho en ebullición. Un segundo separador en caliente se usa a partir de aquí para eliminar fracciones gaseosas y volátiles de una fracción de líquido mejorada producida por y eliminada del lecho en ebullición.

Según otra realización, se usa un reactor de fase en suspensión en combinación con un reactor de lecho fijo y un separador en caliente. La materia prima mejorada producida dentro del reactor de fase en suspensión contiene moléculas más pequeñas en comparación con la materia prima original. Esto, a su vez, ayuda a aumentar la velocidad de difusión de la materia prima a través de los poros del catalizador sólido soportado dentro del reactor de lecho fijo, aumentando así el nivel de conversión y minimizando la desactivación de catalizador sólido soportado debido al taponamiento de poros por moléculas de hidrocarburo de tamaño excesivo y prolongando la vida del catalizador en lecho fijo soportado. Según una realización, un separador en caliente está dispuesto entre el reactor de fase en suspensión y el reactor de lecho fijo. Según otra realización, un segundo separador en caliente está dispuesto abajo del reactor de lecho fijo. El sistema puede incluir ventajosamente múltiples reactores de lecho fijo, comprendiendo el primer reactor de lecho fijo en la secuencia un "lecho protector" para eliminar preliminarmente una porción sustancial de los metales (incluyendo al menos una porción del catalizador coloidal o molecular) de la materia prima mejorada. El lecho protector puede incluir ventajosamente un catalizador soportado que está especialmente diseñado para eliminar impurezas tales como sulfuros de níquel, vanadio, hierro y molibdeno, mientras que los reactores de lecho fijo aguas abajo pueden incluir un catalizador soportado que está especialmente diseñado para el hidrot ratamiento.

Los beneficios resultantes de los sistemas anteriores incluyen elevados niveles de conversión y rendimiento, caída de presión reducida en el caso de reactores de lecho fijo, reducción de la incrustación de catalizador, ralentizamiento de la tasa de aumento de la temperatura del reactor para compensar la desactivación del catalizador que de otro modo puede producirse, y/o reducción de la frecuencia de parada del reactor para sustituir el catalizador sólido soportado. Para aumentar adicionalmente la eficiencia del sistema de hidroprocesamiento, al menos una porción de la fracción de líquido del uno o más separadores en caliente puede recircularse de nuevo en uno o más de los reactores de hidrocraqueo en el sistema de hidroprocesamiento para mejora adicional. Una ventaja de recircular la fracción de líquido es que todavía contendrá catalizador coloidal o molecular residual, permitiendo así que también se recircule el catalizador residual, reduciéndose así la demanda global de catalizador nuevo. Otra ventaja es que la fracción de líquido de alto punto de ebullición puede recircularse de nuevo en el sistema con riesgo enormemente reducido de incrustación ya que el catalizador coloidal o molecular residual está continuamente disponible para inhibir o prevenir la formación de precursores de coque o sedimento.

Estas y otras ventajas y características de la presente invención serán más completamente evidentes de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas, o pueden aprenderse por la práctica de la invención como se expone en lo sucesivo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para aclarar adicionalmente las ventajas y características anteriores y otras de la presente invención, se proveerá una descripción más particular de la invención por referencia a realizaciones específicas de la misma que se ilustran en los dibujos adjuntos. Se aprecia que estos dibujos representan solo realizaciones típicas de la invención y, por tanto, no deben considerarse limitantes de su alcance. La invención se describirá y explicará con especificidad y detalle adicional mediante el uso de los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 representa una estructura química hipotética de una molécula de asfalto;

la Figura 2 es un diagrama de bloques que ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento según la invención para mejorar una materia prima de aceite pesado;

la Figura 3 ilustra esquemáticamente un sistema de refino que incluye un sistema de hidroprocesamiento según la invención como módulo dentro del sistema global;

la Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un proceso a modo de ejemplo para preparar una materia prima de aceite pesado que incluye un catalizador coloidal o molecular disperso en su interior;

- la Figura 5 ilustra esquemáticamente moléculas de catalizador o partículas de catalizador de tamaño coloidal asociadas a moléculas de asfalto;
- las Figuras 6A y 6B representan esquemáticamente vistas desde arriba y laterales de un cristal de disulfuro de molibdeno de aproximadamente 1 nm de tamaño;
- 5 la Figura 7 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un método de hidroprocesamiento a modo de ejemplo según la invención para mejorar una materia prima de aceite pesado;
- las Figuras 8A-8G son diagramas de bloques que ilustran esquemáticamente realizaciones alternativas a modo de ejemplo de sistemas de hidroprocesamiento según la invención para mejorar una materia prima de aceite pesado;
- 10 la Figura 9 es un diagrama esquemático de un sistema de hidroprocesamiento según la invención que incluye un reactor de fase en suspensión y un separador en caliente;
- la Figura 10 es un diagrama esquemático de un sistema de hidroprocesamiento según la invención que incluye un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho en ebullición y un separador en caliente;
- la Figura 11 es un diagrama esquemático de un sistema de hidroprocesamiento según la invención que incluye un reactor de fase en suspensión, un separador en caliente y un reactor de lecho fijo;
- 15 la Figura 12 es un gráfico que compara las conversiones de asfaltenos usando un catalizador coloidal o molecular frente a usar un catalizador soportado poroso;
- la Figura 13 es un diagrama esquemático de un sistema de hidroprocesamiento piloto de fase en suspensión / lecho en ebullición usado para comparar un catalizador coloidal o molecular según la invención y un catalizador de lecho en ebullición convencional;
- 20 la Figura 14 es un gráfico que compara los aumentos en la caída de presión a través del segundo reactor de lecho en ebullición piloto con el tiempo para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular;
- la Figura 15 es un gráfico que representa la conversión de residuo a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular;
- 25 la Figura 16 es un gráfico que compara la conversión de asfaltenos a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular;
- la Figura 17 es un gráfico que compara la desulfurización a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular;
- 30 la Figura 18 es un gráfico que compara aumentos en la caída de presión a través del segundo reactor de lecho en ebullición piloto con el tiempo para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular;
- 35 la Figura 19 es un gráfico que compara la conversión de residuo a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con el catalizador coloidal o molecular;
- la Figura 20 es un gráfico que compara la conversión de asfaltenos C₇ a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular.
- 40 la Figura 21 es un gráfico que compara la gravedad API del fondo del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular.
- la Figura 22 es un gráfico que compara la gravedad API del residuo sin convertir a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular.
- 45 la Figura 23 es un gráfico que compara el sedimento IP-375 en fondos del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

la Figura 24 es un gráfico que compara la concentración de asfalteno en los fondos del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular; y

5 la Figura 25 es un gráfico que compara MCR en fondos del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas usando tanto un catalizador soportado poroso por sí mismo como en combinación con un catalizador coloidal o molecular.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

I. INTRODUCCIÓN Y DEFINICIONES

10 La presente invención se refiere a métodos y sistemas mejorados que utilizan un compuesto de catalizador molecularmente o coloidalmente disperso para el hidroprocesamiento de materias primas de aceite pesado para formar una materia prima mejorada. Los métodos y sistemas emplean al menos un reactor de hidrocrackeo y al menos un separador en caliente. La presencia continua del catalizador coloidal o molecular en el separador en caliente y otras áreas del sistema de hidroprocesamiento que contienen hidrógeno disuelto, que normalmente carecerían de catalizador en sistemas de hidroprocesamiento convencionales, ayuda a inhibir o eliminar la formación de precursores de coque y sedimento. El catalizador coloidal o molecular también vence los problemas asociados a catalizadores sólidos soportados porosos, particularmente la incapacidad de tales catalizadores para procesar eficazmente moléculas de asfalteno. Los métodos y sistemas de hidroprocesamiento inventivos pueden utilizar el catalizador coloidal o molecular solo o en combinación con un catalizador sólido soportado.

20 Los términos “catalizador coloidal” y “catalizador coloidalmente disperso” deben referirse a partículas de catalizador que tienen un tamaño de partícula que es de tamaño coloidal, por ejemplo, inferior a aproximadamente 100 nm de diámetro, preferentemente inferior a aproximadamente 10 nm de diámetro, más preferentemente inferior a aproximadamente 5 nm de diámetro, y lo más preferentemente inferior a aproximadamente 1 nm de diámetro. El término “catalizador coloidal” incluye, pero no se limita a, compuestos de catalizador molecular o molecularmente disperso.

25 Los términos “catalizador molecular” y “catalizador molecularmente disperso” deben referirse a compuestos de catalizador que están esencialmente “disueltos” o completamente disociados de otros compuestos o moléculas de catalizador en una materia prima de hidrocarburo de aceite pesado, fracción de líquido no volátil, fracción del fondo, residuo u otra materia prima o producto en la que el catalizador pueda encontrarse. También debe referirse a partículas de catalizador muy pequeñas que solo contienen algunas moléculas de catalizador unidas juntas (por ejemplo, 15 moléculas o menos).

Los términos “catalizador residual”, “catalizador molecular residual” y “catalizador coloidal residual” deben referirse a las moléculas de catalizador o partículas coloidales que quedan con una materia prima mejorada o material cuando se transfieren de un recipiente a otro (por ejemplo, de un reactor de hidrocrackeo a un separador en caliente, otro reactor de hidroprocesamiento, o columna de destilación).

35 El término “materia prima acondicionada” debe referirse a una materia prima de aceite pesado en la que una composición de precursor de catalizador soluble en agua se ha combinado y mezclado suficientemente de manera que, tras la descomposición del precursor de catalizador y la formación del catalizador, el catalizador comprenda un catalizador coloidal o molecular disperso dentro de la materia prima.

40 El término “hidrocrackeo” debe referirse a un proceso cuyo fin primario es reducir el intervalo de ebullición de una materia prima de aceite pesado y en el que una porción sustancial de la materia prima se convierte en productos con intervalos de ebullición inferiores a los de la materia prima original. El hidrocrackeo generalmente implica la fragmentación de moléculas de hidrocarburo más grandes en fragmentos moleculares más pequeños que tienen un menor número de átomos de carbono y una mayor relación de hidrógeno con respecto a carbono. El mecanismo por el que el hidrocrackeo se produce normalmente implica la formación de radicales libres de hidrocarburos durante la fragmentación, seguido del tapado de los extremos de los radicales libres o restos con hidrógeno. Los átomos de hidrógeno o radicales que reaccionan con los radicales libres de hidrocarburos durante el hidrocrackeo se generan en o por sitios activos del catalizador.

45 El término “hidrotratamiento” debe referirse a una operación más suave cuyo fin primario es eliminar impurezas tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales traza de la materia prima y saturar olefinas y/o estabilizar los radicales libres de hidrocarburos haciéndolos reaccionar con hidrógeno en vez de dejar que reaccionen con ellos mismos. El fin primario no es cambiar el intervalo de ebullición de la materia prima. El hidrotratamiento se lleva casi siempre a cabo usando un reactor de lecho fijo, aunque también pueden usarse otros reactores de hidroprocesamiento para el hidrotratamiento, un ejemplo de los cuales es un hidrotratador de lecho en ebullición.

55 Por supuesto, el “hidrocrackeo” puede también implicar la eliminación de azufre y nitrógeno de una materia prima, además de la saturación de olefinas y otras reacciones normalmente asociadas al “hidrotratamiento”. Los términos “hidroprocesamiento” e “hidroconversión” deben referirse ampliamente a tanto procesos de “hidrocrackeo” como de “hidrotratamiento”, que definen extremos opuestos del espectro, y todo entre medias a lo largo del espectro.

Los términos “catalizador soportado sólido”, “catalizador soportado poroso” y “catalizador soportado” deben referirse a catalizadores que normalmente se usan en sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición y de lecho fijo convencionales, que incluyen catalizadores diseñados principalmente para el hidrocrackeo o la hidrodesmetalización y catalizadores diseñados principalmente para el hidrotreatmento. Tales catalizadores normalmente comprenden (i) un soporte de catalizador que tiene una gran área superficial y numerosos canales o poros interconectados de diámetro irregular y (ii) partículas finas de un catalizador activo tal como sulfuros de cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno dispersos dentro de los poros. Por ejemplo, un catalizador de hidrocrackeo de aceite pesado fabricado por Criterion Catalyst, el catalizador trilobular Criterion 317, tiene una distribución de tamaño de poro bimodal, oscilando el 80 % de los poros entre 30 y 300 Angstroms con un pico a 100 Angstroms y oscilando el 20 % de los poros entre 1000 y 7000 Angstroms con un pico a 4000 Angstroms. Los poros para el soporte del catalizador sólido son de tamaño limitado debido a la necesidad de que el catalizador soportado mantenga la integridad mecánica para prevenir la excesiva rotura y formación de excesivos finos en el reactor. Los catalizadores soportados se producen comúnmente como sedimentos cilíndricos o sólidos esféricos.

El término “materia prima de aceite pesado” debe referirse a un crudo pesado, bitumen de arenas de petróleo, fondo del barril y residuo que queda de los procesos de refinería (por ejemplo, fondos del reductor de la viscosidad), y cualquier otro material de calidad más baja que contenga una cantidad sustancial de fracciones de hidrocarburos que tienen alto punto de ebullición (por ejemplo, que hierven a o por encima de 343 °C (650 °F), más particularmente a o por encima de aproximadamente 524 °C (975 °F)), y/o que incluyen una cantidad significativa de asfaltenos que pueden desactivar un catalizador sólido soportado y/o producir o producen la formación de precursores de coque y sedimento. Ejemplos de las materias primas de aceite pesado incluyen, pero no se limitan a, aceite pesado de Lloydminster, bitumen de Cold Lake, bitumen de Athabasca, fondos de columnas atmosféricas, fondos de columnas de vacío, residuo, alquitrán residual, residuo de vacío y fracciones líquidas no volátiles que quedan después de someter el crudo, bitumen de arenas asfálticas, carbón licuado, esquisto bituminoso o materias primas de alquitrán de hulla a destilación, separación en caliente, y similares, y que contienen fracciones de mayor punto de ebullición y/o asfaltenos.

El término “reactor de hidrocrackeo” debe referirse a cualquier recipiente en el que el hidrocrackeo (es decir, reducción del intervalo de ebullición) de una materia prima en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrocrackeo es el fin primario. Los reactores de hidrocrackeo se caracterizan por tener un puerto de entrada en el que puede introducirse materia prima de aceite pesado e hidrógeno, un puerto de salida del que puede extraerse una materia prima mejorada o material, y energía térmica suficiente para formar los radicales libres de hidrocarburos con el fin de producir la fragmentación de moléculas de hidrocarburo más grandes en moléculas más pequeñas. Ejemplos de los reactores de hidrocrackeo incluyen, pero no se limitan a, reactores de fase en suspensión (es decir, un sistema gas-líquido bifásico), reactores de lecho en ebullición (es decir, un sistema gas-líquido-sólido trifásico), reactores de lecho fijo (es decir, un sistema trifásico que incluye una alimentación de líquido que gotea hacia abajo sobre un lecho fijo de catalizador sólido soportado con hidrógeno que normalmente circula en paralelo, pero posiblemente en contracorriente en algunos casos).

El término “temperatura de hidrocrackeo” debe referirse a una temperatura mínima requerida para efectuar el hidrocrackeo significativo de una materia prima de aceite pesado. En general, las temperaturas de hidrocrackeo entrarán preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 410 °C (770 °F) a aproximadamente 460 °C (860 °F), más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 420 °C (788 °F) a aproximadamente 450 °C (842 °F), y lo más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 430 °C (806 °F) a aproximadamente 445 °C (833 °F). Se apreciará que la temperatura requerida para efectuar el hidrocrackeo puede variar dependiendo de las propiedades y la constitución química de la materia prima de aceite pesado. La intensidad del hidrocrackeo también puede conferirse variando la velocidad espacial de la materia prima, es decir, el tiempo de residencia de la materia prima en el reactor, mientras que se mantiene el reactor a una temperatura fija. Normalmente se requieren una temperatura del reactor más suave y velocidad espacial de la materia prima más larga para materia prima de aceite pesado con alta reactividad y/o alta concentración de asfaltenos.

El término “reactor de hidrocrackeo de fase en suspensión gas-líquido” debe referirse a un reactor de hidroprocesamiento que incluye una fase líquida continua y una fase dispersa gaseosa que forma una “suspensión” de burbujas gaseosas dentro de la fase líquida. La fase líquida normalmente comprende una materia prima de hidrocarburo que puede contener una baja concentración de un catalizador coloidal o catalizador de tamaño molecular, y la fase gaseosa normalmente comprende gas hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición vaporizados. El término “reactor de hidrocrackeo de suspensión trifásica gas-líquido-sólido” se usa cuando se emplea un catalizador sólido junto con líquido y gas. El gas puede contener hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición vaporizados. El término “reactor de fase en suspensión” debe referirse ampliamente a tanto el tipo de reactores (por ejemplo, aquellos con un catalizador coloidal o molecular, aquellos con un catalizador de tamaño de micras o de partículas grandes, y aquellos que incluyen ambos). En la mayoría de los casos, debe referirse a un reactor que al menos incluye un catalizador coloidal o molecular. Un reactor de fase en suspensión a modo de ejemplo se desvela en la solicitud de EE.UU. N.º de serie 10/225.937, presentada el 22 de agosto de 2002, y titulada “APPARATUS FOR HYDROCRACKING AND/OR HYDROGENATING FOSSIL FUELS”.

El término “asfalteno” debe referirse a la fracción de una materia prima de aceite pesado que normalmente es insoluble en disolventes parafínicos tales como propano, butano, pentano, hexano y heptano y que incluye hojas de compuestos de anillo condensados mantenidos juntos por heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Los asfaltenos incluyen ampliamente un amplio intervalo de compuestos complejos que tienen en cualquier parte de 80 a 160.000 átomos de carbono, con pesos moleculares predominantes, como se ha determinado por técnicas de disolución, en el intervalo de 5000 a 10.000. Aproximadamente el 80-90 % de los metales en el crudo están contenidos en la fracción de asfaltenos que, junto con una mayor concentración de heteroátomos no metálicos, convierte las moléculas de asfalteno más hidrófilas y menos hidrófobas que otros hidrocarburos en crudo. Una estructura de molécula de asfalteno hipotética desarrollada por A.G. Bridge y colaboradores en Chevron se representa en la Figura 1.

Los términos “mejoran”, “mejorar” y “mejorado”, cuando se usan para describir una materia prima que está siendo o se ha sometido a hidroprocesamiento, o un material o producto resultante, deben referirse a uno o más de una reducción en el peso molecular de la materia prima, una reducción en el intervalo del punto de ebullición de la materia prima, una reducción en la concentración de asfaltenos, una reducción en la concentración de los radicales libres de hidrocarburos y/o una reducción en la cantidad de impurezas, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales.

II. MÉTODOS Y SISTEMAS DE HIDROPROCESAMIENTO A MODO DE EJEMPLO

La Figura 2 representa un sistema de hidroprocesamiento 10 a modo de ejemplo según la invención que comprende una materia prima de aceite pesado 12 que tiene un catalizador coloidal o molecular disperso en su interior, un reactor de hidrocrackeo 14 dentro del que se produce una materia prima mejorada o material de la materia prima de aceite pesado, y un separador en caliente 16 en el que la materia prima mejorada o material extraído del reactor de hidrocrackeo 14 se transfiere con el fin de separar fracciones líquidas gaseosas y volátiles 18 de una fracción de líquido no volátil 19. La materia prima de aceite pesado 12 puede comprender cualquier materia prima de combustible fósil deseada y/o fracción de la misma que incluye, pero no se limita a, uno o más de crudo pesado, bitumen de arenas de petróleo, fondo de las fracciones de barril del crudo, fondos de columnas atmosféricas, fondos de columnas de vacío, alquitrán de hulla, carbón licuado y otras fracciones residuales.

Una característica común de las materias primas de aceite pesado 12 que puede mejorarse ventajosamente usando los métodos y sistemas de hidroprocesamiento (según la invención) es que incluyen una fracción significativa de hidrocarburos de alto punto de ebullición (es decir, a o por encima de 343 °C (650 °F)), más particularmente a o por encima de aproximadamente 524 °C (975 °F)) y/o asfaltenos. Los asfaltenos son moléculas de hidrocarburo complejas que incluyen una relación relativamente baja de hidrógeno con respecto a carbono que es el resultado de un número sustancial de anillos aromáticos y nafténicos condensados con cadenas laterales parafínicas (véase la Figura 1). Las hojas que consisten en los anillos aromáticos y nafténicos condensados se mantienen juntas por heteroátomos tales como azufre o nitrógeno y/o puentes de polimetileno, enlaces tio-éter, y complejos de vanadio y níquel. La fracción de asfaltenos también contiene un mayor contenido de azufre y nitrógeno que el crudo o el resto del residuo de vacío, y también contiene mayores concentraciones de compuestos formadores de carbono (es decir, que forman precursores de coque y sedimento).

El reactor de hidrocrackeo 14 puede comprender cualquier reactor de hidrocrackeo o sistema de reactores conocidos en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a, uno o más reactores de fase en suspensión gas-líquido, reactores de lecho en ebullición, reactores de lecho fijo o reactores de lecho en movimiento. Los reactores de lecho en ebullición, de lecho fijo y de lecho en movimiento son sistemas en suspensión trifásicos que consisten en un catalizador sólido, una materia prima líquida y un gas que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos de bajo punto de ebullición vaporizados. Una diferencia significativa entre el reactor de hidrocrackeo 14 dentro del sistema de hidroprocesamiento 10 según la invención y los reactores de hidrocrackeo convencionales es que la materia prima de aceite pesado 12 introducida en el reactor de hidrocrackeo 14 incluye el catalizador coloidal o molecular y/o una composición de precursor de catalizador bien dispersa capaz de formar el catalizador coloidal o molecular *in situ* dentro de los calentadores de la alimentación y/o el reactor de hidrocrackeo 14. El catalizador coloidal o molecular, cuya formación se trata más abajo en más detalle, puede usarse solo o en combinación con otros catalizadores, tales como catalizadores sólidos soportados convencionales (por ejemplo, catalizadores porosos con sitios activos catalíticos localizados dentro de los poros).

El separador en caliente 16 puede comprender cualquier separador en caliente conocido en la técnica. La principal diferencia entre el separador en caliente 16 dentro del sistema de hidroprocesamiento 10 según la invención y los separadores en caliente usados en sistemas convencionales es que la materia prima mejorada o material que se introduce en el separador en caliente 16 incluye catalizador coloidal o molecular residual disperso en su interior, además de hidrógeno disuelto. Como resultado, cualquier radical libre de hidrocarburos, que incluye radicales libres de asfalteno, que se genera dentro del separador en caliente 16 y/o que persiste dentro de la materia prima mejorada como se extrae del reactor de hidrocrackeo 14, puede hidroprocesarse adicionalmente en el separador en caliente 16.

Más particularmente, el catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima mejorada o material transferido del reactor de hidrocrackeo 14 al separador en caliente 16 es capaz de catalizar las beneficiosas reacciones de

mejora o de hidrotreamiento entre los radicales libres de hidrocarburos e hidrógeno dentro del separador en caliente 16. El resultado es una materia prima mejorada más estable, sedimento reducido y precursor de formación de coque, y disminución de la incrustación del separador en caliente 16 en comparación con sistemas de hidroprocesamiento que no utilizan un catalizador coloidal o molecular (por ejemplo, sistemas de lechos en ebullición convencionales que requieren temple del separador en caliente con aceite de refrigerador con el fin de reducir la tendencia de los radicales libres dentro del material mejorado para formar precursores de coque y sedimento en el separador en caliente en ausencia de cualquier catalizador).

La Figura 3 representa un sistema de refino 100 a modo de ejemplo que incorpora un sistema de hidroprocesamiento según la invención. El sistema de refino 100 puede él mismo comprender un módulo dentro de un sistema de refinería de aceite incluso más detallado y complejo, que incluye un módulo que se añade a un sistema de refinería preexistente como parte de una mejora. El sistema de refino 100 incluye más particularmente una columna de destilación 102 en la que se introduce una alimentación inicial 104 que comprende una fracción significativa de hidrocarburos de mayor punto de ebullición. A modo de ejemplo y no limitación, los gases y/o hidrocarburos de menor punto de ebullición 106 que tienen un punto de ebullición inferior a 370 °C (698 °F) se separan de una fracción de líquido de mayor punto de ebullición 108 que comprende materiales que tienen un punto de ebullición superior a 370 °C (698 °F). En esta realización, la fracción de líquido de mayor punto de ebullición 108 comprende una "materia prima de aceite pesado" dentro del significado de este término.

Una composición de precursor de catalizador soluble en agua 110 se mezcla previamente con una fracción de aceite de hidrocarburos o diluyente 111 que tiene un intervalo de ebullición entre 250-524 °C (482-975 °F), preferentemente que tiene un punto de ebullición entre 360-500 °C (680-932 °F), y se mezcla durante un periodo de tiempo en una pre-mezcladora 112 para formar una mezcla de precursor diluida 113 en la que la composición de precursor 110 se mezcla bien con el diluyente 111. A modo de ejemplo y no limitación, la pre-mezcladora 112 puede ser una mezcladora estática en línea. La mezcla de precursor diluida 113 y la materia prima de aceite pesado 108 se combinan dentro de una mezcladora o cámara de acondicionamiento 114 con el fin de dispersar minuciosamente la composición de precursor de catalizador 110 dentro de la materia prima de aceite pesado 108 y formar una materia prima inicialmente acondicionada 115. La cámara de acondicionamiento 114 puede también servir de recipiente de explosión para la materia prima 108. En otras palabras, la mezcla de la materia prima y la composición de precursor de catalizador puede llevarse a cabo en un recipiente de explosión comúnmente usado para amortiguar la fluctuación de flujo antes de las unidades de procesamiento aguas abajo. A modo de ejemplo y no limitación, la mezcla en la cámara 114 puede consistir en una bomba alrededor del sistema de bucle.

La materia prima inicialmente acondicionada 115 se presuriza usando una bomba multi-etapa 118. La bomba 118 puede consistir en muchas etapas de compresión, proporcionando cada etapa mezcla adicional y mezcla de la composición de precursor de catalizador 110 dentro de la materia prima inicialmente acondicionada 115 para formar la materia prima finalmente acondicionada 116 en la que la composición de precursor 110 está más minuciosamente mezclada en toda la materia prima 108.

La materia prima finalmente acondicionada 116 se introduce en un pre-calentador u horno 120 para calentar la materia prima finalmente acondicionada 116 a una temperatura que está aproximadamente 100 °C (212 °F), preferentemente aproximadamente 50 °C (122 °F), por debajo de la temperatura en el reactor de fase en suspensión 122. La composición de precursor de catalizador soluble en agua 110 dispersa en toda la materia prima 108 se descompone y combina con el azufre liberado de la materia prima de aceite pesado 108 dando un catalizador coloidal o molecular a medida que la materia prima acondicionada 116 se desplaza a través del pre-calentador de horno 120 y se calienta a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de la composición de precursor de catalizador. Esto da una materia prima preparada 121, que se introduce a presión en un reactor de fase en suspensión 122. El gas hidrógeno 124 también se introduce en el reactor 122 a presión con el fin de efectuar el hidrocrackeo de la materia prima preparada 121 dentro del reactor de fase en suspensión 122. Los fondos residuales de aceite pesado 126 y/o el gas de reciclaje 128 producidos aguas abajo del reactor de fase en suspensión 122 pueden recircularse opcionalmente de nuevo al reactor 122. Los fondos residuales 126 pueden incluir ventajosamente catalizador coloidal o molecular residual disperso en su interior. El gas de reciclaje 128 incluye ventajosamente hidrógeno. El reactor de fase en suspensión 122 puede contener un canal de recirculación, bomba de recirculación y la placa de rejilla del distribuidor como en un reactor de lecho en ebullición convencional para promover incluso más la dispersión de reactantes, catalizador y calor (por ejemplo, de un modo similar a los reactores de lecho en ebullición convencionales).

La materia prima preparada 121 dentro del reactor de fase en suspensión 122 se calienta o mantiene a una temperatura de hidrocrackeo, que produce o permite que la materia prima preparada 121, en combinación con el catalizador y el hidrógeno en el reactor 122, mejoren para formar una materia prima mejorada 130 que se extrae en la parte superior del reactor 122. Según una realización, la materia prima mejorada 130 se transfiere directamente a un separador en caliente 132, opcionalmente junto con al menos una porción de la fracción de menor punto de ebullición 106 de la columna de destilación 102 y/o gas de reciclaje 128 producido aguas abajo. Alternativamente, la materia prima mejorada 130 puede introducirse en uno o más reactores de hidroprocesamiento (no mostrados) antes de transferirse al separador en caliente 132.

Los gases y líquidos volátiles 134 se sacan de la parte superior de separador en caliente 132 y se envían aguas abajo para procesamiento adicional. Se extrae una fracción de líquido de mayor punto de ebullición 136 del fondo del separador en caliente 132 y se procesa adicionalmente. Según una realización, se introduce en una columna de vacío 138 con el fin de separar las fracciones de menor punto de ebullición 140 que pueden ser volatilizadas mediante destilación a vacío y una fracción residual de alto punto de ebullición 126 de menor calidad que se extrae del fondo de la columna de vacío 138 y tanto se usa como un residuo como se recircula de nuevo al reactor de fase en suspensión 122, como se trata anteriormente. El residuo también puede usarse como materia prima para proporcionar producto gaseoso en un reactor de gasificación.

La fracción de menor punto de ebullición 140 puede combinarse con al menos una porción de la fracción de menor punto de ebullición 106 extraída de la columna de destilación 102 y los gases y líquidos volátiles 134 extraídos del separador en caliente 132 e introducirse en un hidrotatador de alimentación mixta 142. El hidrotatador de alimentación mixta 142 comprende uno o más lechos de catalizador sólido soportado 144 que efectúan el hidrotatamiento de los materiales introducidos en él. El hidrotatador de alimentación mixta 142 es un ejemplo de un reactor de lecho fijo. La corriente de producto que consiste en 106, 134 y 140 también puede procesarse en un reactor de lecho fijo de hidrocrackeo catalítico o hidrotatador 142.

El material hidrotatado 146 se extrae del hidrotatador 142 y a continuación se somete a uno o más procesos de separación o limpieza 148 aguas abajo. El gas de reciclo 128 que comprende hidrógeno puede recircularse de nuevo al reactor de fase en suspensión 122 y/o separador en caliente 132, como se trata anteriormente. Pueden usarse agua de lavado y amina pobre 150 para lavar el material hidrotatado 146 con el fin de dar una variedad de productos, que incluyen gas combustible 152, crudo sintético 154, amina rica 156 y agua ácida 158. La amina se usa para eliminar H₂S. El agua de lavado se usa para disolver sales de amonio que de otro modo pueden formar cristales que pueden llegar a depositarse sobre el equipo, limitando así el flujo de fluido.

A. Preparación y características del catalizador coloidal o molecular

Los métodos inventivos según la invención incluyen la etapa preliminar de preparación de una materia prima de aceite pesado de manera que tenga un catalizador coloidal o molecular disperso en su interior, un ejemplo que se ilustra esquemáticamente en el diagrama de flujo representado en la Figura 4. Según la invención, una composición de precursor de catalizador soluble en agua se premezcla con una corriente de hidrocarburo diluyente para formar una mezcla de precursor diluida.

El precursor de catalizador soluble en aceite tiene preferentemente una temperatura de descomposición en un intervalo de 100 °C (212 °F) a 350 °C (662 °F), más preferentemente en un intervalo de 150 °C (302 °F) a 300 °C (572 °F), y lo más preferentemente en un intervalo de 175 °C (347 °F) a 250 °C (482 °F). Ejemplos de composiciones de precursor de catalizador son naftanato de molibdeno, naftanato de vanadio, octoato de vanadio, hexacarbonilo de molibdeno, hexacarbonilo de vanadio y pentacarbonilo de hierro. Un precursor de catalizador actualmente preferido es 2-etilhexanoato de molibdeno (también comúnmente conocido como octoato de molibdeno) que contiene 15 % en peso de molibdeno y que tiene una temperatura de descomposición o intervalo suficientemente alto para evitar la descomposición sustancial cuando se mezcla con una materia prima de aceite pesado a una temperatura por debajo de 250 °C (482 °F). Un experto en la materia puede seleccionar, siguiendo la presente divulgación, un perfil de temperatura de mezcla que produce la mezcla íntima de una composición de precursor seleccionada sin descomposición sustancial antes de la formación del catalizador coloidal o molecular.

Ejemplos de diluyentes de hidrocarburo adecuados son gasoil de vacío (que normalmente tiene un intervalo de ebullición de 360-524 °C) (680-975 °F), aceite de decantación o aceite recirculado (que normalmente tiene un intervalo de ebullición de 360 °-550 °C) (680-1022 °F) y gasoil ligero (que normalmente tiene un intervalo de ebullición de 200 °-360 °C) (392-680 °F).

La relación de composición de precursor de catalizador con respecto a diluyente de aceite de hidrocarburos está preferentemente en un intervalo de 1:500 a 1:1, más preferentemente en un intervalo de 1:150 a aproximadamente 1:2, y lo más preferentemente en un intervalo de 1:100 a 1:5 (por ejemplo, 1:100, 1:50, 1:30 o 1:10).

La composición de precursor de catalizador se mezcla ventajosamente con el diluyente de hidrocarburo a una temperatura por debajo de la cual una porción significativa de la composición de precursor de catalizador empieza a descomponerse, preferentemente, a temperatura en un intervalo de 25 °C (77 °F) a 250 °C (482 °F), más preferentemente en el intervalo de 50 °C (122 °F) a 200 °C (392 °F), y lo más preferentemente en un intervalo de 75 °C (167 °F) a 150 °C (302 °F), para formar la mezcla de precursor diluida. Se apreciará que la temperatura real a la que normalmente se forma la mezcla de precursor diluida depende en gran medida de la temperatura de descomposición de la composición de precursor particular que se utiliza. La composición de precursor se mezcla preferentemente con el diluyente de aceite de hidrocarburos durante un periodo de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos, más preferentemente en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, y lo más preferentemente en un intervalo de 20 segundos a 5 minutos. El tiempo de mezcla real depende, al menos en parte, de la temperatura (es decir, que afecta la viscosidad de los fluidos) y la intensidad de mezcla. La intensidad de mezcla depende, al menos en parte, del número de etapas, por ejemplo, para la mezcladora estática en línea.

La patente de EE.UU. N.º 5.578.197 a Cyr et al. describe un método por el cual se mezcló 2-etilhexanoato de molibdeno con residuo de columna de vacío de bitumen durante 24 horas antes de calentar la mezcla resultante en un recipiente de reacción para formar el compuesto de catalizador y para efectuar el hidrocrqueo (véase la col. 10, líneas 4-43). Mientras que la mezcla de 24 horas en un entorno de prueba puede ser completamente aceptable, tales largos tiempos de mezcla pueden hacer ciertas operaciones industriales prohibitivamente caras.

Ahora se ha encontrado que el premezclar la composición de precursor con un diluyente de hidrocarburo antes de la mezcla de la mezcla de precursor diluida con la materia prima de aceite pesado ayuda enormemente a mezclar minuciosamente e íntimamente la composición de precursor dentro de la materia prima, particularmente en el periodo de tiempo relativamente corto requerido para que las operaciones industriales a gran escala sean económicamente viables. La formación de una mezcla de precursor diluida acorta el tiempo de mezcla global (1) reduciendo o eliminando las diferencias en la solubilidad entre la composición de precursor de catalizador más polar y la materia prima de aceite pesado, (2) reduciendo o eliminando las diferencias en la reología entre la composición de precursor de catalizador y la materia prima de aceite pesado, y/o (3) rompiendo las moléculas de precursor de catalizador para formar un soluto dentro de un diluyente de aceite de hidrocarburos que está mucho más fácilmente disperso dentro de la materia prima de aceite pesado. Es particularmente ventajoso primero formar una mezcla de precursor diluida en el caso en el que la materia prima de aceite pesado contenga agua (por ejemplo, agua condensada). De otro modo, la mayor afinidad del agua por la composición de precursor de catalizador polar puede producir aglomeración localizada de la composición de precursor, produciendo mala dispersión y formación de partículas de catalizador de tamaño de micras o más grandes. El diluyente de aceite de hidrocarburos está preferentemente sustancialmente libre de agua (es decir, contiene menos de aproximadamente el 0,5 % de agua) para prevenir la formación de cantidades sustanciales de partículas de catalizador de tamaño de micras o mayores.

La mezcla de precursor diluida se combina entonces con la materia prima de aceite pesado y se mezcla durante un tiempo suficiente y de un modo tal que se disperse la composición de precursor de catalizador en toda la materia prima con el fin de dar una composición de materia prima acondicionada en la que la composición de precursor está minuciosamente mezclada dentro de la materia prima de aceite pesado. Con el fin de obtener mezcla suficiente de la composición de precursor de catalizador dentro de la materia prima de aceite pesado de manera que dé un catalizador coloidal o molecular tras la descomposición de la composición de precursor, la mezcla de precursor diluida y la materia prima de aceite pesado se mezclan preferentemente durante un periodo de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos, más preferentemente en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, y lo más preferentemente en un intervalo de 20 segundos a 3 minutos. El aumentar el vigor y/o la energía de cizallamiento del proceso de mezcla generalmente reduce el tiempo requerido para efectuar la mezcla completa.

Ejemplos de aparatos de mezcla que pueden usarse para efectuar la mezcla completa de la composición de precursor de catalizador y materia prima de aceite pesado incluyen, pero no se limitan a, mezcla de alto cizallamiento tal como la mezcla creada en un recipiente con una hélice o agitador de turbina; múltiples mezcladoras estáticas en línea; múltiples mezcladoras estáticas en línea en combinación con mezcladoras de alto cizallamiento en línea; múltiples mezcladoras estáticas en línea en combinación con mezcladoras de alto cizallamiento en línea seguidas por una bomba alrededor en el recipiente de explosión; combinaciones de lo anterior seguido de una o más bombas centrífugas multi-etapa; y una o más bombas centrífugas multi-etapa. Según una realización, puede llevarse a cabo mezcla continua en vez de discontinua usando bombas de alta energía que tienen múltiples cámaras dentro de las que la composición de precursor de catalizador y materia prima de aceite pesado se agitan y mezclan como parte del propio proceso de bombeo. Los anteriores aparatos de mezcla también pueden usarse para los procesos de premezcla tratados anteriormente en los que la composición de precursor de catalizador se mezcla con el diluyente de aceite de hidrocarburos para formar la mezcla de precursor de catalizador.

Alternativamente, la mezcla de precursor diluida puede mezclarse inicialmente con 20 % de la materia prima de aceite pesado, la materia prima de aceite pesado mezclada resultante puede mezclarse con otro 40 % de la materia prima de aceite pesado, y el 60 % resultante de la materia prima de aceite pesado mezclada puede mezclarse con el 40 % restante de aceite pesado según la buena práctica de ingeniería de dilución progresiva para dispersar minuciosamente el precursor de catalizador en la materia prima de aceite pesado. La adherencia vigorosa al tiempo de mezcla en los dispositivos o métodos de mezcla apropiados descritos en el presente documento debe todavía usarse en el enfoque de dilución progresiva.

En el caso de las materias primas de aceite pesado que son sólidas o extremadamente viscosas a temperatura ambiente, tales materias primas pueden calentarse ventajosamente con el fin de reblandecerlas y crear una materia prima que tenga viscosidad suficientemente baja para permitir la buena mezcla del precursor de catalizador soluble en aceite en la composición de materia prima. En general, el disminuir la viscosidad de la materia prima de aceite pesado reducirá el tiempo requerido para efectuar la mezcla minuciosa e íntima de la composición de precursor de aceite soluble dentro de la materia prima. Sin embargo, la materia prima no debe calentarse a una temperatura por encima de la cual se produzca una descomposición significativa de la composición de precursor de catalizador hasta después de la mezcla minuciosa e íntima para formar la composición de materia prima mezclada. El descomponer prematuramente la composición de precursor de catalizador generalmente produce la formación de partículas de catalizador de tamaño de micras o mayores en vez de un catalizador coloidal o molecular. La materia prima de aceite pesado y la mezcla de precursor diluida se mezclan y acondicionan preferentemente a una temperatura en un

intervalo de 50 °C (122 °F) a 300 °C (572 °F), y lo más preferentemente en un intervalo de 75 °C (167 °F) a 250 °C (482 °F), para dar la materia prima acondicionada.

Después de que la composición de precursor de catalizador se haya mezclado bien en toda la materia prima de aceite pesado de manera que dé la composición de materia prima acondicionada, esta composición se calienta entonces a por encima de la temperatura a la que se produce una descomposición significativa de la composición de precursor de catalizador con el fin de liberar el metal de catalizador de la misma para formar el catalizador activo final. Según una realización, se cree que el metal de la composición de precursor forma primero un óxido metálico, que luego reacciona con el azufre liberado de la materia prima de aceite pesado dando un compuesto de sulfuro metálico que es el catalizador activo final. En el caso en el que la materia prima de aceite pesado incluya azufre suficiente o en exceso, el catalizador activado final puede formarse *in situ* calentando la materia prima de aceite pesado a una temperatura suficiente para liberar el azufre del mismo. En algunos casos, el azufre puede ser liberado a la misma temperatura a la que se descompone la composición de precursor. En otros casos, puede requerirse calentamiento adicional a mayor temperatura.

Si la composición de precursor de catalizador soluble en agua se mezcla minuciosamente en toda la materia prima de aceite pesado, al menos una porción sustancial de los iones metálicos liberados será suficientemente resguardada o protegida de otros iones metálicos de manera que puedan formar un catalizador molecularmente disperso tras la reacción con azufre para formar el compuesto de sulfuro metálico. Bajo algunas circunstancias, puede producirse aglomeración menor, dando partículas de catalizador de tamaño coloidal. Sin embargo, se cree que el tener cuidado al mezclar minuciosamente la composición de precursor en toda la materia prima dará moléculas de catalizador individuales en vez de partículas coloidales. El mezclar simplemente, a la vez que se deja de mezclar suficientemente, la composición de precursor de catalizador con la materia prima normalmente produce la formación de compuestos de sulfuro de metal aglomerados grandes que son de tamaño de micras o mayores.

Con el fin de formar el catalizador de sulfuro metálico, la composición de materia prima mezclada se calienta a una temperatura en un intervalo de 350 °C (662 °F) a 440 °C (824 °F), y más preferentemente en un intervalo de 375 °C (707 °F) a 420 °C (788 °F). Según una realización, la materia prima acondicionada se calienta a una temperatura que es 100 °C (180 °F) inferior a la temperatura de hidrocrackeo dentro del reactor de hidrocrackeo, preferentemente 50 °C (90 °F) inferior a la temperatura de hidrocrackeo. Según una realización, el catalizador coloidal o molecular se forma durante el precalentamiento antes de introducir la materia prima de aceite pesado en el reactor de hidrocrackeo. Según otra realización, al menos una porción del catalizador coloidal o molecular se forma *in situ* dentro del propio reactor de hidrocrackeo. En algunos casos, el catalizador coloidal o molecular puede formarse a medida que la materia prima de aceite pesado se calienta a una temperatura de hidrocrackeo previa a o después de introducir la materia prima de aceite pesado en un reactor de hidrocrackeo. La concentración inicial del metal de catalizador en el catalizador coloidal o molecular está preferentemente en un intervalo de 5 partes por millón (ppm) a 500 ppm en peso de la materia prima de aceite pesado, más preferentemente en un intervalo de 15 ppm a 300 ppm, y lo más preferentemente en un intervalo de 25 ppm a 175 ppm. El catalizador puede llegar a estar más concentrado a medida que las fracciones volátiles se eliminan de una fracción residual no volátil.

En el caso en el que la materia prima de aceite pesado incluya una cantidad significativa de moléculas de asfalto, las moléculas de catalizador o partículas coloidales se asociarán preferencialmente con, o seguirán en estrecha proximidad a, las moléculas de asfalto. El asfalto tiene una mayor afinidad por el catalizador coloidal o molecular ya que las moléculas de asfalto son generalmente más hidrófilas y menos hidrófobas que otros hidrocarburos contenidos dentro de la materia prima de aceite pesado. Debido a que el catalizador coloidal o molecular tiende a ser muy hidrófilo, las partículas o moléculas individuales tenderán a migrar hacia los restos más hidrófilos o moléculas dentro de la materia prima de aceite pesado. La Figura 5 representa esquemáticamente moléculas de catalizador, o partículas coloidales "X" asociadas a, o en estrecha proximidad a, las moléculas de asfalto.

Aunque la naturaleza altamente polar del compuesto de catalizador produce o permite que el catalizador coloidal o molecular se asocie a moléculas de asfalto, es la incompatibilidad general entre el compuesto de catalizador altamente polar y la materia prima de aceite pesado hidrófoba la que necesita la mezcla íntima o completa anteriormente mencionada de la composición de precursor de catalizador soluble en agua dentro de la materia prima de aceite pesado antes de la descomposición del precursor y la formación del catalizador coloidal o molecular. Debido a que los compuestos de catalizador metálico son altamente polares, no pueden dispersarse eficazmente dentro de una materia prima de aceite pesado en forma coloidal o molecular si se añaden directamente a la misma o como parte de una disolución acuosa o una emulsión de aceite y agua. Tales métodos dan inevitablemente partículas de catalizador de tamaño de micras o mayores.

Ahora se hace referencia a las Figuras 6A y 6B, que representan esquemáticamente un cristal de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico. La Figura 6A es una vista desde arriba, y la Figura 6B es una vista lateral de un cristal de disulfuro de molibdeno. Las moléculas de disulfuro de molibdeno normalmente forman cristales hexagonales planos en los que capas individuales de átomos de molibdeno (Mo) se intercalan entre las capas de átomos de azufre (S). Los únicos sitios activos para la catálisis están sobre los bordes del cristal en los que están expuestos los átomos de molibdeno. Cristales más pequeños tienen un mayor porcentaje de átomos de molibdeno expuestos en los bordes.

El diámetro de un átomo de molibdeno es aproximadamente 0,3 nm, y el diámetro de un átomo de azufre es aproximadamente 0,2 nm. Un cristal de tamaño nanométrico de disulfuro de molibdeno tiene 7 átomos de molibdeno intercalados entre 14 átomos de azufre. Como mejor se observa en la Figura 6A, 6 de los 7 (85,7 %) átomos de molibdeno totales se expondrán en el borde y estarán disponibles para actividad catalítica. A diferencia, un cristal de tamaño de micras de disulfuro de molibdeno tiene varios millones de átomos, estando solo aproximadamente el 0,2 % de los átomos de molibdeno totales expuestos en el borde del cristal y disponibles para actividad catalítica. El 99,8 % restante de los átomos de molibdeno en el cristal de tamaño de micras se incorporan dentro del interior del cristal y, por tanto, no están disponibles para la catálisis. Esto significa que las partículas de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico son, al menos en teoría, órdenes de magnitud más eficaces que las partículas de tamaño de micras en proporcionar sitios activos del catalizador.

En términos prácticos, el formar partículas de catalizador más pequeñas produce más partículas de catalizador y sitios del catalizador más uniformemente distribuidos en toda la materia prima. La simple matemática indica que el formar partículas de tamaño nanométrico en lugar de partículas de tamaño de micras producirá aproximadamente 1000^3 (o 1 millón) a 1000^3 (o 1 billón) de veces más partículas dependiendo del tamaño y la forma de los cristales de catalizador. Esto significa que hay aproximadamente 1 millón a 1 billón de veces más puntos o localizaciones dentro de la materia prima en la que residen los sitios activos del catalizador. Además, se cree que las partículas de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico o más pequeñas llegan a asociarse íntimamente a moléculas de asfalteno, como se muestra en la Figura 5. A diferencia, se cree que partículas de catalizador de tamaño de micras o mayores son demasiado grandes para llegar a asociarse íntimamente a o dentro de moléculas de asfalteno.

B. Métodos de hidroprocesamiento

La Figura 7 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un método para el hidroprocesamiento de una materia prima de aceite pesado según la invención. Primero, una materia prima de aceite pesado se introduce junto con hidrógeno en un reactor de hidrocrqueo. El catalizador coloidal o molecular puede formarse *in situ* dentro de la materia prima de aceite pesado antes de introducir la materia prima en el reactor de hidrocrqueo, o al menos una porción del catalizador coloidal o molecular puede generarse *in situ* dentro del propio reactor de hidrocrqueo. Ejemplos de reactores de hidrocrqueo adecuados que pueden usarse en esta primera etapa o subparte del método incluyen reactores de fase en suspensión gas-líquido, reactores de lecho en ebullición, reactores de lecho fijo y reactores de lecho en movimiento.

La materia prima de aceite pesado se calienta a o se mantiene a una temperatura de hidrocrqueo para formar los radicales libres de hidrocarburos a partir de las moléculas de hidrocarburo en la materia prima de aceite pesado. La materia prima puede introducirse en el reactor de hidrocrqueo ya calentado a la temperatura de hidrocrqueo, o puede calentarse dentro del reactor de hidrocrqueo a la temperatura de hidrocrqueo con el fin de dar los radicales libres de hidrocarburos. El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima cataliza reacciones de mejora entre los radicales libres de hidrocarburos y el hidrógeno dentro del reactor de hidrocrqueo para formar una materia prima mejorada o material. Según una realización, se introduce exceso de hidrógeno en el reactor de hidrocrqueo con el fin de garantizar altos niveles de conversión y rendimiento.

La material o materia prima mejorada se extrae del reactor de hidrocrqueo y se transfiere a un separador en caliente. Como se trata más abajo en más detalle, el material mejorado puede introducirse alternativamente en uno o más reactores de hidroprocesamiento adicionales para mejorar adicional antes de introducir el material mejorado adicional en el separador en caliente.

El separador en caliente permite o produce la separación de gases y líquidos volátiles de una fracción de líquido no volátil. Las fracciones líquidas gaseosas y volátiles se extraen ventajosamente de la parte superior del separador en caliente y la fracción de líquido no volátil (o menos volátil) se extrae del fondo del separador en caliente. El catalizador coloidal o molecular residual dentro de la fracción de líquido continúa catalizando las reacciones de hidrogenación entre el hidrógeno residual o recién añadido y los radicales libres de hidrocarburos que persisten y/o que se generan nuevamente dentro del separador en caliente. Debido a que continúan las reacciones de hidrogenación catalítica, la temperatura dentro del separador en caliente puede mantenerse a o cerca de la temperatura de hidrocrqueo sin la incrustación del equipo como resultado de la formación de precursores de coque y sedimento, que podría producirse de otro modo dentro del separador en caliente si los radicales del asfalteno se dejaran reaccionar entre sí y otros radicales de hidrocarburo en lugar de ser tapados con hidrógeno.

En general, la temperatura de la materia prima mejorada o material dentro del separador en caliente se mantiene preferentemente a una temperatura dentro de aproximadamente 20 °F (aproximadamente 11 °C) de la temperatura de hidrocrqueo dentro del reactor de hidrocrqueo, más preferentemente dentro de aproximadamente 10 °F (aproximadamente 5,5 °C) de la temperatura de hidrocrqueo, y lo más preferentemente dentro de aproximadamente 5 °F (aproximadamente 2,75 °C) de la temperatura de hidrocrqueo. Según una realización, la temperatura de la materia prima mejorada o material dentro del separador en caliente se mantiene a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 2-4 °C (3,6-7,2 °F) de la temperatura de hidrocrqueo. El mantener la temperatura del material mejorado dentro del separador en caliente cerca de la temperatura de hidrocrqueo es ventajoso por varios motivos. Una ventaja es la capacidad para volatilizar líquidos de mayor punto de ebullición de manera que se separe una mayor fracción de tales líquidos volátiles de la fracción de líquido restante. Otro es que el

mantener una temperatura alta en combinación con un catalizador coloidal o molecular e hidrógeno residual o recién añadido continúa produciendo reacciones de hidrogenación beneficiosas entre los radicales libres de hidrocarburos que persisten o que se generan dentro del separador en caliente, mejorando adicionalmente la fracción de líquido dentro del separador en caliente, y previniendo o inhibiendo la formación de precursores de coque y sedimento. Esto obvia la necesidad de enfriar el material mejorado antes de introducirlo en el separador en caliente, que puede ser costoso e ineficiente. En particular, hace innecesario templar con aceite de refrigerador para reducir la temperatura en el separador en caliente.

Los métodos de hidroprocesamiento inventivos según la invención que utilizan un catalizador coloidal o molecular son capaces de alcanzar altos niveles de conversión de las materias primas de aceite pesado que incluyen cantidades significativas de asfaltenos. En comparación con los métodos de hidroprocesamiento en lecho fijo, por ejemplo, que son solo capaces de niveles de conversión de aproximadamente el 25 %, los métodos de hidroprocesamiento de la presente invención alcanzan preferentemente niveles de conversión de al menos aproximadamente el 50 %, más preferentemente de al menos aproximadamente el 65 %, y lo más preferentemente de al menos aproximadamente el 80 %. El uso del catalizador coloidal o molecular puede alcanzar niveles de conversión de hasta aproximadamente el 95 %. Además, los métodos inventivos son capaces de alcanzar mayores niveles de conversión con menor catalizador e incrustación del equipo en comparación con los métodos (por ejemplo, que utilizaron sistemas de lecho fijo y en ebullición) que utilizan catalizadores soportados porosos. Además, mientras que los sistemas en lecho fijo convencionales normalmente tienen un nivel de conversión más bajo para la fracción de asfaltenos en comparación con la materia prima de aceite pesado en conjunto, los métodos y sistemas de hidroprocesamiento mejorado preferentemente mantienen niveles de conversión similares para tanto la fracción de asfaltenos como la materia prima de aceite pesado global.

A diferencia de los métodos en lecho fijo y en lecho en ebullición, los métodos inventivos son además capaces de alcanzar niveles de conversión similares para la fracción de asfaltenos en cuanto a la fracción de no asfaltenos. A diferencia, el nivel de conversión para la fracción de asfaltenos usando sistemas de lechos fijos y en ebullición normalmente es la mitad o inferior al nivel de conversión para el material de aceite pesado global, que es por lo que tales métodos pueden solo usarse para procesar residuo de columna de vacío diluido en vez de residuo puro. Los métodos inventivos son, por tanto, adicionalmente ventajosos debido a su capacidad para posiblemente hidroprocesar residuo puro y otras materias primas que contienen alto asfalteno sin dilución.

C. Sistemas de hidroprocesamiento

Las Figuras 8A-8E ilustran esquemáticamente diversos sistemas de hidroprocesamiento según la invención. La Figura 8A representa un sistema de hidroprocesamiento 200 a modo de ejemplo que incluye al menos un reactor de hidrocrackeo de fase en suspensión 202 y un separador en caliente 204, cuyo diseño y operación se muestran y describen más completamente más adelante con respecto a la Figura 9. Según una realización, el reactor de fase en suspensión 202 incluye una fase líquida que comprende la materia prima de aceite pesado y el catalizador coloidal o molecular disperso en su interior y una fase gaseosa que comprende principalmente hidrógeno. A alta presión, al menos una porción del gas hidrógeno se disuelve dentro de la materia prima de aceite pesado. La fase gaseosa también puede incluir gases y líquidos volátiles generados durante la reacción de hidrocrackeo, aunque los líquidos volátiles pueden permanecer en un estado líquido dependiendo de la presión dentro del reactor de fase en suspensión 202. Un catalizador molecular está esencialmente "disuelto" en forma molecular dentro de la materia prima de aceite pesado. Un catalizador coloidal está en suspensión coloidal dentro de la materia prima y no sedimenta como pueden hacerlo las partículas de catalizador de tamaño de micras o mayores.

La Figura 8B representa alternativamente un sistema de hidroprocesamiento 210 a modo de ejemplo que incluye al menos un reactor de hidrocrackeo en lecho en ebullición 212 y un separador en caliente 214, cuyo diseño y operación se muestran y describen más completamente más adelante con respecto a la Figura 10. El reactor de lecho en ebullición 212 incluye una fase líquida que comprende la materia prima de aceite pesado y un catalizador molecular "disuelto" y/o catalizador coloidal coloidalmente suspendido. También incluye una fase gaseosa que comprende hidrógeno, al menos una porción de la cual se disuelve dentro de la materia prima de aceite pesado dependiendo de la presión dentro del reactor de lecho en ebullición 212. Un catalizador sólido soportado también está incluido dentro del reactor de lecho en ebullición como una fase sólida distinta. El catalizador sólido está en un estado fluidizado o expandido, en vez de estar estáticamente en un lecho. Una bomba circula la materia prima de aceite pesado del fondo hacia la parte superior, levantando o fluidizando así el catalizador sólido soportado en todo el reactor de lecho en ebullición 212. La materia prima de aceite pesado e hidrógeno normalmente se añaden mediante el fondo del reactor de lecho en ebullición 212, mientras que el material mejorado o la materia prima se extraen en o cerca de la parte superior del reactor de lecho en ebullición 212. Continuamente o periódicamente se añade nuevo catalizador sólido soportado en o cerca de la parte superior del reactor de lecho en ebullición 212, y continuamente o periódicamente se extrae el catalizador gastado o usado de o cerca del fondo del reactor de lecho en ebullición 212.

La Figura 8C representa un sistema de hidroprocesamiento 220 que es una modificación de los sistemas de hidroprocesamiento 200 y 210 representados en las Figuras 8A y 8B, respectivamente, excepto que un reactor de hidrocrackeo de fase en suspensión 222 está dispuesto aguas arriba de un reactor de hidroprocesamiento de lecho en ebullición 224 y separador en caliente 226. Una ventaja de esto es que la materia prima de aceite pesado puede

mejorarse preliminarmente por el reactor de fase en suspensión 222 antes de ser introducida en el reactor de lecho en ebullición 224. Como resultado, el peso molecular promedio y/o punto de ebullición de la materia prima se reduce significativamente. Un efecto de esto es que la materia prima mejorada extraída del reactor de fase en suspensión 222 tiene un tamaño molecular más pequeño y será capaz de difundir mejor en los poros del catalizador soportado sin impedimento de la transferencia de masa. Otro beneficio es que la materia prima mejorada normalmente tendrá una menor concentración de asfaltenos que de otro modo podrían actuar desactivando el catalizador sólido soportado dentro del reactor de lecho en ebullición 224. El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima mejorada proporcionará transferencia catalítica adicional de hidrógeno en toda la fase líquida en el reactor de lecho en ebullición 224 (por ejemplo, las zonas libres de catalizador en reactores de lecho en ebullición típicos), reduciendo las reacciones de combinación de radicales libres que pueden conducir a la formación de precursores de coque y sedimento que frecuentemente se depositan sobre el catalizador soportado, causando que las partículas de catalizador formen bolas de catalizador. De esta forma, puede reducirse significativamente el requisito de catalizador sólido soportado, reduciéndose así el coste de este aspecto del sistema global. Además, hasta el punto de que ya se haya producido un grado deseado de mejora en el reactor de fase en suspensión 222, el catalizador sólido soportado en el reactor de lecho en ebullición 224 puede ser operado a una temperatura más baja (por ejemplo, aproximadamente 420 °C) (aproximadamente 790 °F) y baja velocidad espacial para eliminar principalmente impurezas de la materia prima mejorada, tales como azufre, nitrógeno y metales, en vez de catalizar principalmente las reacciones de hidrocrqueo.

La Figura 8D representa un sistema de hidroprocesamiento 230, que es una variación del sistema de hidroprocesamiento 220 representado en la Figura 8C, excepto que un primer separador en caliente 234 está dispuesto entre un reactor de hidrocrqueo de fase en suspensión 232 y un reactor de hidroprocesamiento de lecho en ebullición 236 conectado a un segundo separador en caliente 238. De esta forma, las fracciones de menor punto de ebullición producidas en el reactor de fase en suspensión 232 pueden eliminarse de la materia prima mejorada antes de introducir la fracción residual de mayor punto de ebullición en el reactor de lecho en ebullición 236. De esta forma, puede actuarse sobre una mezcla más altamente concentrada de moléculas de materia prima que requieren mejora adicional por el catalizador coloidal o molecular residual dentro de la fracción residual líquida y el catalizador sólido soportado dentro del reactor de lecho en ebullición 236. El catalizador coloidal o molecular también se vuelve más concentrado como resultado de eliminar las fracciones de menor punto de ebullición.

La Figura 8E representa un sistema de hidroprocesamiento 240 que incluye un reactor de hidrocrqueo de lecho fijo 242 y un separador en caliente 244 aguas abajo del reactor de lecho fijo 242, cuyo diseño y operación se muestran y describen más completamente más adelante con respecto a la Figura 11. En el caso en el que estén incluidos múltiples reactores de lecho fijo 242, el primer reactor de lecho fijo puede comprender un "lecho protector" cuyo fin primario es eliminar impurezas. En el caso en el que se desee utilizar un catalizador coloidal o molecular en combinación con un catalizador sólido soportado en un lecho fijo, será ventajoso utilizar un catalizador de lecho fijo modificado que no esté diseñado para eliminar el catalizador coloidal o molecular.

La Figura 8F representa un sistema de hidroprocesamiento 250 que incluye un reactor de hidrocrqueo de fase en suspensión 252, un separador en caliente 254 aguas abajo del reactor de fase en suspensión 252, y al menos un reactor de lecho fijo 256 aguas abajo del separador en caliente 254. El reactor de fase en suspensión 252 puede realizar la mayor parte de las reacciones de hidrocrqueo, mientras que el reactor de lecho fijo 256 puede utilizarse principalmente para hidrotreatar para eliminar impurezas de la fracción de líquido no volátil restante que sale del separador en caliente 254. La fracción de líquido mejorada del reactor de lecho fijo 256 puede usarse según se desee, que incluye ser recirculada de nuevo al reactor de fase en suspensión 252 en un estado más purificado después de que haber pasado a través del reactor de lecho fijo 256. En el caso en el que se utilicen múltiples reactores de lecho fijo 256, el primer reactor de lecho fijo puede comprender ventajosamente un "lecho protector" cuyo fin primario es eliminar sulfuros metálicos, tales como níquel, vanadio y hierro, y un porcentaje significativo del catalizador coloidal o molecular. Un catalizador especializado para eliminar impurezas puede estar incluido en el lecho protector, mientras que un catalizador para realizar reacciones de mejora puede incluirse dentro de reactores de lecho fijo posteriores en la secuencia.

La Figura 8G representa un sistema de hidroprocesamiento 260 que incluye un reactor de fase en suspensión 262, dos o más reactores de lecho protector 264a y 264b dispuestos en modo paralelo para uso alternativo, uno o más reactores de lecho fijo 266 y un separador en caliente 268. Los reactores de lecho protector 264a y 264b están rellenos con catalizador soportado de poro grande diseñado para eliminar una porción sustancial del catalizador coloidal o molecular, además de sulfuros de níquel, vanadio y hierro contenidos en la materia prima mejorada que sale del reactor de fase en suspensión 262. Cuando hay una caída sustancial en la presión en el lecho protector 264a o 264b que se usa debido a la acumulación de metales y otras impurezas en el catalizador, la materia prima mejorada del reactor de fase en suspensión 262 se dirige entonces a los otros reactores de lecho protector 264a o 264b de manera que el catalizador soportado cargado con metales capturados y otras impurezas pueda sustituirse fuera de línea y regenerarse. El ciclo se repite siempre que metales suficientes y otras impurezas hayan sido capturados en el reactor de lecho protector 264a o 264b que requieren la sustitución del catalizador. La materia prima mejorada limpia que sale del reactor de lecho protector 264a o 264b se alimenta a uno o más reactores de lecho fijo 266 cargados con un catalizador soportado diseñado para la función de hidrotreatamiento. Finalmente, el material mejorado de los reactores de lecho fijo 266 se envía a un separador en caliente 268.

La Figura 9 representa esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento 300 que incluye un reactor de hidrocrackeo de fase en suspensión 302 y un separador en caliente 304. Una materia prima de aceite pesado 306 se mezcla y acondiciona con una composición de precursor de catalizador 308 dentro de una mezcladora 310, preferentemente después de premezclar primero la composición de precursor 308 con un diluyente como se trata anteriormente. La materia prima acondicionada de la mezcladora 310 se presuriza por una bomba 312, que también sirve de dispositivo de mezcla multi-etapa para dispensar adicionalmente la composición de precursor de catalizador como se trata anteriormente, se pasa a través de un pre-calentador 314 y se alimenta continuamente en el reactor de fase en suspensión 302 junto con el gas hidrógeno 316 a través de un puerto de entrada 318 localizado en o cerca del fondo del reactor de fase en suspensión 302. Un agitador 320 en el fondo del reactor de fase en suspensión 302 induce la mezcla dentro de la fase líquida, ayudando así a dispersar más uniformemente el calor generado por las reacciones de hidrocrackeo. Alternativamente o además del agitador 320, el reactor de fase en suspensión 302 puede incluir un canal de recirculación, bomba de recirculación y la placa de rejilla del distribuidor (no mostrada) como en reactores de lecho en ebullición convencionales (véase la Figura 10) para promover incluso la dispersión de los reactantes, catalizador y el calor. El hidrógeno se representa esquemáticamente como burbujas de gas 322, dentro de la materia prima 306. El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima 306 se representa esquemáticamente como partículas de catalizador 324. Se apreciará que las burbujas de gas 322 y las partículas de catalizador 324 se muestran de tamaño excesivo de manera que puedan observarse en el dibujo. En realidad, probablemente son invisibles a simple vista.

La materia prima de aceite pesado 306 mejora catalíticamente en presencia de hidrógeno y el catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión 302 para formar una materia prima mejorada 326, que se extrae continuamente del reactor de fase en suspensión 302 a través de un puerto de salida 328 localizado en o cerca de la parte superior del reactor de fase en suspensión 302 y luego se alimenta en el separador en caliente 304, opcionalmente después de pasar a través del aparato de hidroprocesamiento opcional 330. La materia prima mejorada 326 en el separador en caliente 304 contiene catalizador residual o molecular, representado esquemáticamente como partículas de catalizador 324' dentro del separador en caliente 304, e hidrógeno residual, representado esquemáticamente como burbujas 322'. El separador en caliente 304, que opera ventajosamente a una temperatura dentro de aproximadamente 20 °F (aproximadamente 11 °C) de la temperatura de hidrocrackeo dentro del reactor de fase en suspensión 302, separa la fracción volátil 305, que se extrae de la parte superior del separador en caliente 304, de la fracción no volátil 307, que se extrae del fondo del separador en caliente 304. La fracción no volátil 307 todavía contiene catalizador coloidal o molecular residual 324' y gas hidrógeno residual 322' disperso en su interior. Como resultado, las reacciones de mejora beneficiosas entre los radicales libres de hidrocarburos que todavía existen y/o que se forman dentro de la fracción no volátil 307 y el hidrógeno residual 322' pueden catalizarse por el catalizador coloidal o molecular residual 324' dentro del separador en caliente 304.

La Figura 10 representa esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento 400 que incluye un reactor de hidrocrackeo de fase en suspensión 402, un separador en caliente 404 y un reactor de lecho en ebullición 430 dispuesto entre el reactor de fase en suspensión 402 y el separador en caliente 404. El reactor de fase en suspensión 402 produce una materia prima mejorada 426 en esencialmente la misma forma que en el sistema de hidroprocesamiento 300, excepto que la materia prima mejorada 426 se alimenta en el reactor de lecho en ebullición 430 en lugar del separador en caliente 404. La materia prima mejorada 426 se presuriza opcionalmente por la bomba 432 y se introduce junto con hidrógeno complementario 434 en el reactor de lecho en ebullición 430 a través de un puerto de entrada 436 localizado en o cerca del fondo del reactor de lecho en ebullición 430. La materia prima mejorada 426 contiene catalizador residual o molecular, representado esquemáticamente como partículas de catalizador 424' dentro del reactor de lecho en ebullición 430. El reactor de lecho en ebullición 430 también incluye un puerto de salida 438 en o cerca de la parte superior del reactor de lecho en ebullición 430 a través del que se extrae otra materia prima hidroprocesada 440.

El reactor de lecho en ebullición 430 incluye adicionalmente una zona de catalizador expandido 442 que comprende un catalizador soportado poroso 444 que se mantiene en un estado expandido o fluidizado contra la fuerza de la gravedad por el movimiento hacia arriba de materia prima y gas a través del reactor de lecho en ebullición 430. El extremo más bajo de la zona de catalizador expandido 442 se define por una placa de rejilla del distribuidor 446 con campanas de burbujeo, que separan la zona de catalizador expandido 442 de una zona libre de catalizador soportado inferior 448 localizada entre el fondo del reactor de lecho en ebullición 430 y la placa de rejilla del distribuidor 446. La placa de rejilla del distribuidor 446 distribuye el gas hidrógeno y la materia prima incluso a través del reactor y previene que el catalizador soportado 444 caiga por la fuerza de la gravedad en la zona libre de catalizador soportado inferior 448. El extremo superior de la zona de catalizador expandido 442 es la altura a la que la fuerza de la gravedad hacia abajo empieza a ser igual o a superar la fuerza de levantamiento de la materia prima que se mueve hacia arriba y el gas a través del reactor de lecho en ebullición 430 a medida que el catalizador soportado 444 alcanza un nivel dado de expansión o separación. Por encima de la zona de catalizador expandido 442 está una zona libre de catalizador soportado superior 450. El catalizador coloidal o molecular residual 424' se dispersa en toda la materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición 430, que incluye tanto la zona de catalizador expandido 442 como las zonas libres de catalizador soportado 448, 450.

La materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición 430 se recircula continuamente desde la zona libre de catalizador soportado superior 450 hasta la zona libre de catalizador soportado inferior 448 del reactor de lecho en ebullición 430 por medio de un canal de recirculación 452 dispuesto en el centro del reactor de lecho en ebullición

430 en comunicación con una bomba de ebullición 454 dispuesta en el fondo del reactor de lecho en ebullición 430. En la parte superior del canal de recirculación 452 está una copa de recirculación en forma de embudo 456 a través de la que materia prima se extrae de la zona libre de catalizador soportado superior 450. La materia prima extraída hacia abajo a través del canal de recirculación 452 entra en la zona libre de catalizador inferior 448 y entonces pasa a través de la placa de rejilla del distribuidor 446 y en la zona de catalizador expandido 442, en la que se mezcla con materia prima mejorada nueva 426 y gas hidrógeno complementario 434 que entra en el reactor de lecho en ebullición 430 a través del puerto de entrada 436. La materia prima combinada que circula continuamente hacia arriba a través del reactor de lecho en ebullición 430 mantiene ventajosamente el catalizador soportado 444 en un estado expandido o fluidizado dentro de la zona de catalizador expandido 442, minimiza la canalización, controla las velocidades de reacción y mantiene el calor liberado por las reacciones de hidrogenación exotérmica a un nivel seguro.

Se introduce catalizador soportado 444 nuevo en el reactor de lecho en ebullición 430, más específicamente la zona de catalizador expandido 442, a través de un tubo de entrada de catalizador 458 que pasa a través de la parte superior del reactor de lecho en ebullición 430 y directamente en la zona de catalizador expandido 442. El catalizador soportado 444 gastado se extrae de la zona de catalizador expandido 442 a través de un tubo de extracción de catalizador 460 que pasa de un extremo inferior de la zona de catalizador expandido 442 a través de tanto la placa de rejilla del distribuidor 446 como el fondo del reactor de lecho en ebullición 430. Se apreciará que el tubo de extracción de catalizador 460 es incapaz de diferenciar entre catalizador completamente gastado, catalizador parcialmente gastado, pero activo, y catalizador nuevo de forma que una distribución aleatoria de catalizador soportado 444 se extrae del reactor de lecho en ebullición 430 como catalizador "gastado". Esto tiene el efecto de desperdiciar una cierta cantidad del catalizador soportado 444. Por otra parte, la existencia de catalizador coloidal o molecular residual, mostrado esquemáticamente como partículas de catalizador 424', dentro del reactor de lecho en ebullición 430 proporciona actividad de hidrogenación catalítica adicional, tanto dentro de la zona de catalizador expandido 442 como las zonas libres de catalizador soportado inferior y superior 448, 450. El taponamiento de los radicales libres minimiza la formación de sedimento y precursores de coque, que frecuentemente son los responsables de desactivar el catalizador soportado. Esto tiene el efecto de reducir la cantidad de catalizador soportado 444 que de otro modo se requeriría para llevar a cabo una reacción de hidroprocesamiento deseada. También reduce la velocidad a la que el catalizador soportado 444 debe extraerse y reponerse.

Finalmente, la materia prima hidroprocesada adicional 440 extraída del reactor de lecho en ebullición 430 se introduce en el separador en caliente 404. El separador en caliente 404, que opera ventajosamente a una temperatura dentro de aproximadamente 20 °F (aproximadamente 11 °C) de la temperatura de hidroprocesamiento dentro del reactor de lecho en ebullición 430, separa la fracción volátil 405, que se extrae de la parte superior del separador en caliente 404, de la fracción no volátil 407, que se extrae del fondo del separador en caliente 404. La fracción no volátil 407 normalmente contiene catalizador coloidal o molecular residual, representado esquemáticamente como las partículas de catalizador 424", y gas hidrógeno residual, representado esquemáticamente como las burbujas 422", disperso en su interior. Como resultado, las reacciones de mejora beneficiosas entre los radicales libres de hidrocarburos que todavía existen y/o que se forman dentro de la fracción no volátil 407 y el hidrógeno residual 422" pueden catalizarse por el catalizador coloidal o molecular residual 424" dentro del separador en caliente 404.

La Figura 11 representa esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento 500 que incluye un reactor de fase en suspensión 502, un separador en caliente 504 y un reactor de lecho fijo 560. El reactor de fase en suspensión 502 produce una materia prima mejorada 526 en esencialmente la misma forma que el reactor de fase en suspensión 302 en el sistema de hidroprocesamiento 300, y el separador en caliente 504 separa una fracción volátil 505 de una fracción no volátil 507 en esencialmente la misma forma que el separador en caliente 304 en el sistema de hidroprocesamiento 300. La materia prima mejorada 526 contiene catalizador coloidal o molecular residual, representado esquemáticamente como las partículas de catalizador 524' dentro del separador en caliente 504. La fracción no volátil 507, sin embargo, se introduce en el reactor de lecho fijo 560 para hidroprocesamiento adicional. El reactor de lecho fijo 560 puede diseñarse para realizar las reacciones de hidrocraqueo y/o de hidrotratamiento dependiendo de la temperatura de operación y/o el tipo de catalizador sólido soportado que se usa dentro del reactor de lecho fijo 560.

El reactor de lecho fijo 560 incluye más particularmente un puerto de entrada 562 en la parte superior a través del cual se introducen la fracción no volátil 507 y el gas hidrógeno complementario 564, y un puerto de salida 566 en el fondo a través del cual se extrae una materia prima hidroprocesada adicional 568. El reactor de lecho fijo 560 incluye adicionalmente una pluralidad de lechos de catalizador 570 verticalmente apilados y separados que comprenden un catalizador soportado poroso cargado. Por encima de cada lecho de catalizador 570 está una rejilla de distribuidor 572, que ayuda a distribuir más uniformemente el flujo de materia prima hacia abajo a través de los lechos de catalizador 570. Existen zonas libres de catalizador soportado 574 por encima y por debajo de cada lecho de catalizador 570. Hasta que el catalizador coloidal o molecular residual 524' no se elimine preliminarmente por un lecho protector, queda disperso en toda la materia prima dentro del reactor de lecho fijo 560, en tanto los lechos de catalizador 570 como las zonas libres de catalizador soportado 574. Pueden proporcionarse puertos auxiliares 576 en el centro y/o la parte inferior del reactor de lecho fijo 560 a través de los que puede introducirse aceite de refrigeración y/o temple de hidrógeno para enfriar el calor generado por las reacciones de hidroprocesamiento,

controlar la velocidad de reacción, y así ayudar a prevenir la formación de precursores de coque y sedimento y/o excesivo gas dentro del reactor de lecho fijo 560.

III. ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

5 Los siguientes ejemplos describen estudios de pruebas que demuestran los efectos y ventajas del uso de un catalizador coloidal o molecular en lugar de, o además de, un catalizador soportado poroso convencional cuando se hidroprocesa una materia prima de aceite pesado que incluye una cantidad significativa de asfaltenos.

Ejemplo 1

10 Se comparó la capacidad de un catalizador coloidal o molecular y un catalizador soportado poroso para convertir la fracción de asfaltenos de una materia prima de aceite pesado. Se introdujo una materia prima de aceite pesado que comprendía residuo atmosférico de bitumen de Cold Lake y 300 ppm de un catalizador de disulfuro de molibdeno en forma coloidal o molecular en un sistema de reactor de hidroprocesamiento de fase en suspensión piloto y se operó a diversos niveles de conversión de residuo en porcentaje. El sistema de reactor piloto usado en esta prueba fue similar al mostrado en la Figura 13 (tratada más completamente más adelante), excepto que el sistema de reactor piloto solo tuvo un único reactor de fase en suspensión de flujo continuo que tenía un volumen de 1200 ml. El reactor piloto era un tubo hueco y no tenía sistema de recirculación de líquido interno. Los experimentos en planta piloto se llevaron a cabo a 2000 psig de presión de hidrógeno, con una temperatura de reacción por encima del intervalo de 430-450 °C para controlar el nivel de conversión y un caudal de hidrógeno de 5000 pies cúbicos estándar por barril de aceite pesado (SCF/bbl). El porcentaje de conversión de los asfaltenos frente al nivel de conversión global para el material residual si se usa el catalizador coloidal o molecular se representa en el gráfico mostrado en la Figura 12.

20 El residuo atmosférico de bitumen de Cold Lake también se hidroprocesó usando un catalizador soportado poroso dentro de un reactor con agitación de flujo continuo gas-líquido-sólido trifásico que se operó a diversos niveles de conversión de residuo en porcentaje. El catalizador soportado poroso estuvo contenido dentro de una jaula giratoria y los experimentos se llevaron a cabo a 2000 psig de presión de hidrógeno a la temperatura de reacción entre 420-440 °C para controlar el nivel de conversión. El porcentaje de conversión de los asfaltenos frente al nivel de conversión global para el material residual si se usa el catalizador soportado poroso también se representa en el gráfico mostrado en la Figura 12.

30 Según el gráfico de la Figura 12, el estudio comparativo mostró que el porcentaje de conversión de asfaltenos usando el catalizador coloidal o molecular fue el mismo que el porcentaje de conversión del material residual en conjunto. Esto significa que los asfaltenos se convirtieron en materiales de menor punto de ebullición al mismo nivel de conversión que el material residual en conjunto, demostrando que el catalizador coloidal o molecular era tan activo en convertir los asfaltenos como otras moléculas de hidrocarburo residuales. En términos prácticos, el resultado es la formación no progresiva de asfaltenos en la materia prima.

35 A diferencia, el porcentaje de conversión de asfaltenos usando el catalizador soportado poroso fue la mitad o menos del porcentaje de conversión de la fracción residual en conjunto. Esto significa que el catalizador soportado poroso fue sustancialmente menos eficaz en convertir los asfaltenos que otros hidrocarburos en el material residual, lo más probablemente debido a que los asfaltenos más grandes no son capaces de difundir dentro de los poros de catalizador tan fácilmente como otras moléculas más pequeñas en el material residual. Como resultado, una proporción mucho mayor de los asfaltenos permaneció sin convertir, y el material residual sin convertir restante contuvo una elevada proporción de asfaltenos. Cabría esperar que la producción de un material residual que tiene una concentración cada vez mayor de asfaltenos condujera a la incrustación de catalizador y equipo, que es por lo que solo el residuo de columna de vacío diluido o las materias primas de asfalto bajo pueden ser hidroprocesados usando sistemas de lecho en ebullición y de lecho fijo convencionales y a un nivel de conversión inferior a 60.

Ejemplo 2

45 Se introdujo una materia prima de aceite pesado que comprendía fondos de columnas de vacío de Athabasca (que incluyó el 21 % en peso de asfaltenos insolubles en pentano) de la planta de Syncrude Canada Ltd. en Alberta, Canadá, con 150 ppm de un catalizador de sulfuro de molibdeno en forma coloidal o molecular en una planta piloto similar a la mostrada en la Figura 13 que tiene dos reactores de fase en suspensión gas-líquido conectados en serie. Cada reactor tuvo un volumen de 2200 ml. El primer reactor se calentó a una temperatura promedio ponderada por debajo de 370 °C (698 °F) y el segundo reactor se calentó a una temperatura promedio ponderada entre 419-445 °C (786-833 °F) y velocidad espacial horaria del líquido entre 0,41 y 0,7/h. Los resultados de esta prueba mostraron que la concentración del asfalto en el residuo residual al 75 % de conversión también fue del 21 % en peso, que fue idéntica a aquella en la materia prima original, confirmando así adicionalmente la capacidad del catalizador coloidal o molecular para convertir la fracción de asfaltenos a la misma velocidad que el material residual en conjunto.

Ejemplo 3

55 Este ejemplo probó la capacidad de un catalizador coloidal o molecular utilizado en un reactor de fase en suspensión según la invención para convertir diversos materiales residuales y sus fracciones de asfalto y azufre a altas velocidades de conversión. La planta piloto usada en este ejemplo fue el mismo reactor tubular de fase en

suspensión descrito en el Ejemplo 1. En cada prueba, la materia prima de aceite pesado se mezcló minuciosamente con hasta 250 partes por millón del precursor de catalizador durante un periodo de tiempo prolongado antes de introducirse al reactor. La temperatura del reactor se mantuvo entre 430-450 °C para controlar el nivel de conversión. La presión del reactor fue 2000 psig y la velocidad de tratamiento del hidrógeno fue 5000 pies cúbicos estándar por barril de aceite pesado. Los resultados de esta prueba se exponen en la Tabla I a continuación:

Tabla I

Materia prima	Bitumen de Athabasca	Fondos de Cold Lake	Mezcla de Maya/Ithmus	Mezcla de fondos parafínicos chinos
Conversión de residuo de 975 °F+, % en peso	94	94	63	95
% de conversión en peso de asfalteno (ins. en C ₅)	95	93	67	96
% de conversión en peso de azufre	78	78	56	92

Esta prueba confirma que un catalizador coloidal o molecular utilizado en un reactor de fase en suspensión según la invención fue capaz de convertir la fracción de asfaltenos a esencialmente la misma velocidad que la velocidad de conversión del residuo global, incluso a velocidades de conversión globales muy altas. Esto demuestra la superioridad de los métodos y sistemas de hidroprocesamiento desvelados en el presente documento en comparación con los sistemas de lecho fijo convencionales, que no pueden operar a niveles de conversión superiores a aproximadamente el 25 % cuando se procesan materias primas residuales que tienen una fracción significativa de asfalteno, y sistemas de lecho en ebullición convencionales, que convierten asfaltenos a niveles de conversión sustancialmente menores en comparación con la conversión de residuo global, particular a altos niveles de conversión de residuo. Esto muestra que los métodos y sistemas de la invención cumplen una necesidad que se sentía desde hace tiempo en la materia que no había sido resuelta usando los sistemas de hidroprocesamiento de de costumbre (es decir, que es capaz de convertir materias primas que contienen alto asfalteno a altos niveles de conversión mientras que también convierten la fracción de asfaltenos al mismo nivel de conversión). También es un resultado sorprendente e inesperado dado el hecho de que los catalizadores soportados convencionales en existencia y usados durante décadas no pueden convertir los asfaltos y las fracciones de residuo globales a la misma velocidad, particularmente a altos niveles de conversión globales.

Ejemplo 4

Este ejemplo utilizó la planta piloto mostrada en la Figura 13, que incluyó dos reactores de lecho en ebullición conectados en serie y que se usó para comparar la diferencia entre usar un catalizador en lecho en ebullición soportado poroso ("catalizador EB") por sí mismo cuando se procesa una materia prima de aceite pesado que contiene asfaltenos y el catalizador EB en combinación con un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular. Se simuló una unidad de lecho en ebullición comercial actualmente en operación en esta prueba piloto. La materia prima para esta prueba fue fondos de columnas de vacío generados a partir de un crudo ruso en una planta comercial en operación, y el catalizador EB se tomó de las existencias en la misma planta comercial. Los fondos de columnas de vacío contuvieron 90 % en peso de material con un punto de ebullición de 525 °C+ (es decir, superior o igual a 525 °C). Los experimentos comparativos se llevaron a cabo a la temperatura de reacción entre 418-435 °C para controlar el nivel de conversión, una velocidad espacial de 0,26 por hora, una velocidad de alimentación de hidrógeno de 4500 pies cúbicos estándar por barril de aceite pesado y una presión de 2100 psig.

Los resultados de este estudio comparativo se representan gráficamente en las Figuras 14-17. El estudio comparativo demostró la capacidad del catalizador coloidal o molecular para convertir los asfaltenos en materiales de menor punto de ebullición mientras que también prolonga la duración útil del catalizador soportado poroso.

La primera serie (Serie "A") fue una prueba de referencia que simulaba la operación de la unidad comercial real con el catalizador EB, pero sin el catalizador coloidal o molecular. Para simular las condiciones comerciales reales, se usó una mezcla de un tercio de catalizador EB nuevo y 2/3 de catalizador EB en equilibrio tomados de la planta comercial. La unidad de prueba operó durante 5 días a aproximadamente el 50 % en peso de conversión de residuo (p.e. ≥ 524 °C), y luego durante 4 días al 58-60 % en peso de conversión. Al final del periodo de 9 días, la prueba tuvo que pararse debido a un aumento significativo en la presión a través del segundo reactor mostrado esquemáticamente en la Figura 13. Al final de la serie, los reactores se abrieron, se descargó el catalizador EB y se inspeccionaron las paredes del reactor y todos los accesorios. Se tomaron muestras y se analizaron.

La segunda prueba (Serie "B") fue un duplicado de la Serie "A" usando una carga de catalizador idéntica (es decir, una mezcla de catalizador EB nuevo y en equilibrio), pero con la materia prima acondicionada con 25 a 100 ppm de un catalizador de sulfuro de molibdeno coloidal o molecular (es decir, 50 ppm de 0-120 horas; 100 ppm de 120-195

horas; 100 ppm de 195-270 horas; 50 pmm de 270-340 horas, y 25 ppm más allá de 340 horas). Después de operar durante 8 días a las mismas condiciones que la Serie "A", la conversión aumentó al 70 % y se mantuvo a ese nivel durante 3 días. El nivel de conversión de residuo se redujo entonces de nuevo al 60 % y se mantuvo durante 5 días para confirmar la reproducibilidad de los resultados de la prueba. La Serie "B" se terminó entonces al final de este tiempo, con la observación de que la unidad era completamente operable sin cambio perceptible en la caída de presión a través del segundo reactor mostrado en la Figura 13, incluso después de 16 días en funcionamiento. Al igual que en la primera prueba, los reactores se abrieron y se inspeccionaron después de la parada.

La caída de presión a través del segundo reactor que causó la parada de la Serie "A", pero que no se produjo en la Serie "B", se representa gráficamente en el gráfico de la Figura 14. Como se muestra en la Figura 14, la Serie "A" duró poco más de aproximadamente 220 horas antes de detenerse debido a un aumento espectacular en la caída de presión a través del segundo reactor resultante de la deposición de sedimento en el reactor (es decir, incrustación del equipo). Una inspección posterior de la serie mostró una incrustación significativa del tamiz en la copa de recirculación de líquido del reactor del segundo reactor, que causó el aumento en la caída de presión entre la entrada y la salida del reactor. Por otra parte, la Serie "B" duró aproximadamente 400 horas y solo se detuvo debido a que se habían obtenido todos los datos relevantes, no debido a cualquier incrustación del equipo o aumento de la presión a través del segundo reactor. Una inspección posterior de la serie mostró incrustación mínima del tamiz en la copa de recirculación de líquido del reactor en el segundo reactor, previniéndose así, o al menos minimizándose, el tipo de aumento de presión diferencial que se produjo en la Serie "A".

El gráfico mostrado en la Figura 15 representa la conversión de residuo frente a las horas en funcionamiento. Para los primeros 9 días, las dos series de pruebas se monitorizaron cada una muy bien. Solo la Serie "B" fue capaz de continuar más de 9 días, sin embargo, como se ha descrito anteriormente. Como se muestra en la Figura 15, cuando el porcentaje de conversión se mantuvo a aproximadamente el mismo nivel para ambas series de prueba, la Serie "B" tuvo un porcentaje de conversión sustancialmente mayor de la fracción residual. Esto demostró que el catalizador coloidal o molecular ayudó al catalizador EB en convertir el material residual de la columna de vacío en materiales de menor punto de ebullición.

El gráfico representado en la Figura 16 muestra la conversión de asfaltenos (definida en términos de insolubles en heptano) frente al tiempo en funcionamiento a diversos niveles de conversión de residuo. La Serie "B", usando el catalizador coloidal o molecular y el catalizador EB, alcanzó aproximadamente dos veces la conversión de asfaltenos que en la Serie "A", usando el catalizador EB solo. Esta mejora significativa en la conversión de asfaltenos es directamente atribuible al uso del catalizador coloidal o molecular debido a que, por lo demás, las dos series de pruebas fueron idénticas. Esta prueba confirma los resultados del Ejemplo 1, que demostró que un catalizador coloidal o molecular es capaz de convertir mucho mejor los asfaltenos en una materia prima de aceite pesado que un catalizador soportado poroso.

El gráfico representado en la Figura 17 representa el porcentaje de desulfurización del residuo en función del tiempo comparando la Serie "A" usando solo el catalizador EB y la Serie "B" usando tanto el catalizador EB como el catalizador coloidal o molecular.

La Tabla II a continuación resume los datos de pruebas sobre la formación de sedimentos como se ha determinado por el Método IP 375.

TABLA II

IMPACTO DEL CATALIZADOR COLOIDAL O MOLECULAR SOBRE LA FORMACIÓN DE SEDIMENTO E INCRUSTACIÓN				
Conversión de residuo % en peso	50	60	71	60
Tiempo en funcionamiento horas	0 a 132	133 a 220	204 a 272	272 a 400
SERIE "A": Sedimento % en peso (catalizador EB solo)	0,12-0,22	0,59-0,86	N/A	N/A
SERIE "B": Sedimento % en peso (catalizador EB + catalizador C o M)	0,06-0,15	0,32-0,36	0,72-1,06	0,23-0,35

La Serie A operó durante 220 horas pero tuvo que detenerse cuando la presión diferencial en el segundo reactor aumentó significativamente. No se generaron datos después de 220 horas. Una inspección posterior de la serie mostró incrustación significativa sobre el tamiz de la copa de recirculación de líquido del reactor.

La Serie B operó durante 400 horas con muy poco cambio en la presión diferencial del reactor. La inspección mostró que el tamiz en la copa de recirculación de líquido del reactor estaba limpio con incrustación mínima.

Los valores de formación de sedimento para la Serie "B" fueron aproximadamente la mitad de aquellos de la Serie "A" durante los periodos de tiempo comparativos y las condiciones de reacción. Para la Serie "B", cuando la conversión se redujo del 71 % al 60 % en los últimos 5 días, los valores de sedimento volvieron al mismo intervalo que en el 60 % de conversión inicial, a pesar de cualquier desactivación del catalizador EB adicional que pudiera haber ocurrido cuando se opera el reactor al 71 % de conversión. Debido a que el sedimento se redujo significativamente cuando se usó el catalizador coloidal o molecular, la unidad de planta piloto demostró ser menos propensa a la incrustación y taponamiento que cuando solo se usó el catalizador EB convencional, como se demuestra por la menor caída de presión a través del reactor. Puede extrapolarse que los mismos beneficios de uso del catalizador coloidal o molecular se aplicarían en operaciones a escala comercial. Es decir, se esperaría que la formación de sedimento reducida condujera a menor incrustación del equipo y catalizador sólido soportado que, a su vez, produciría operación de la unidad más larga y menos mantenimiento cuando el catalizador coloidal o molecular se usara además de, o en combinación con, el catalizador EB.

En resumen, el catalizador coloidal o molecular aumentó consistentemente la conversión de asfaltenos en paralelo con la conversión de residuo y redujo la formación de sedimento. Estos resultados demuestran que el catalizador coloidal o molecular aumentó significativamente la transferencia de hidrógeno fuera del catalizador soportado, taponó los radicales libres y minimizó las reacciones de combinación que implican a radicales libres, como se refleja en la reducción de sedimento a todos los niveles de la conversión de residuo. El reducir la formación de sedimento reduce la velocidad de desactivación del catalizador soportado. El catalizador soportado es, por tanto, capaz de continuar realizando su función catalítica de eliminar azufre y transferir hidrógeno, produciendo productos de mayor gravedad API.

Ejemplo 5

Se realizó una prueba usando la planta piloto descrita en la Figura 13, excepto que el primer y segundo reactores operaron en un sistema de hidropcesamiento de fase en suspensión que comprendía un reactor de fase en suspensión que utilizó 125 partes por millón de un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular (los reactores operaron como reactores de "fase en suspensión" en esta prueba en vez de reactores de lecho en ebullición debido a que utilizaron catalizador de lecho en ebullición soportado no poroso). La planta piloto operó a 1500 psig de presión de hidrógeno, siendo el residuo de Athabasca acondicionado alimentado a una velocidad espacial de 0,7 por hora, una velocidad de tratamiento de hidrógeno a 4500 pies cúbicos estándar por barril de residuo, manteniéndose dentro del primer reactor a menos de 370 °C y manteniéndose dentro del segundo reactor a 441 °C. El producto líquido se recogió y se alimentó a un reactor de lecho protector simulado cargado con un catalizador de desmetalización.

El fin de esta prueba era determinar si un reactor de fase en suspensión que empleaba un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular podría usarse para convertir preliminarmente residuo y fracciones de asfaltenos, además de metales contenidos en ellas, a sulfuros metálicos, seguido de eliminar cualquier sulfuro metálico, que incluye el catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular por el lecho protector. Esto permitiría que un reactor de lecho fijo llevara a cabo posteriormente la desulfurización y desnitrógenación de la materia prima preliminarmente convertida sin el riesgo de taponamiento del catalizador de hidrotreatmento por metales originalmente en la materia prima y/o del catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular añadido.

En este estudio, una composición de precursor de catalizador que comprende 2-etilhexanoato de molibdeno (15 % de molibdeno en peso) se diluyó primero a aproximadamente el 1 % en peso de metal molibdeno usando fueloil Número 2 (diésel pesado). Esta composición de precursor diluida se mezcló íntimamente con fondos de columnas de vacío de Athabasca para dar una materia prima acondicionada, que se calentó a 400 °C (752 °F) en un calentador de alimentación para formar el catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular y luego se hidrocraqueó a 440 °C (824 °F) en un reactor de retro-mezcla de fase en suspensión gas-líquido piloto.

El segundo reactor mostrado en la Figura 13 tuvo un volumen efectivo de 2.239 ml, una altura de 4,27 metros y un diámetro interno de 2,95 cm. El reactor piloto tuvo una bomba de recirculación externa para circular el líquido del reactor de la parte superior del reactor de nuevo a la entrada del reactor por medio de un bucle externo. La circulación del líquido del reactor permitió la rápida disipación del calor generado por reacciones de hidropcesamiento y el mantenimiento de un perfil de temperatura de líquido del reactor homogéneo. En la entrada del reactor, la materia prima nueva y el hidrógeno se unieron con el líquido del reactor recirculado, que luego se sometió a las reacciones de hidrocrqueo.

El efluente tomado del reactor se introdujo en un separador en caliente, que separó el efluente en una corriente caliente de vapor y gaseosa, que se extrajo de la parte superior, y una corriente de producto líquido, que se extrajo del fondo. Después de enfriarse y reducción de presión a través de separadores aguas abajo posteriores, los productos hidrocrqueados se recogieron como condensados ligeros, líquido del fondo, gas de producto y gas disuelto. El condensado ligero y el líquido de fondo se combinaron como líquido total y se alimentaron al reactor de lecho protector cargado con un catalizador de desmetalización comercial suministrado por WR Grace.

Se utilizaron 140 gramos de catalizador de desmetalización dentro de la unidad de lecho protector. La velocidad de alimentación fue 124 g/h de producto hidrocrqueado del reactor de fase en suspensión. Las condiciones de

operación fueron 380 °C (716 °F) a 2.000 psi. El caudal de hidrógeno fue 300 SCF/bbl (pies cúbicos estándar por barril - 42 galones de alimentación de líquido). Los análisis de metales del producto hidrocraqueado del reactor de fase en suspensión piloto se muestran en la Tabla III del siguiente modo:

Tabla III

Metal	Concentración (parte por millón en peso (WPPM))
Níquel	94
Vanadio	260
Molibdeno	134

- 5 El análisis de metales después de desmetalizarse el producto usando el catalizador de desmetalización del lecho protector se muestra en la Tabla IV del siguiente modo:

Tabla IV

Metal	WPPM	% en peso eliminado
Níquel	4	95,7
Vanadio	5	98,1
Molibdeno	4	97,0

10 Como se muestra claramente, la desmetalización en lecho fijo produjo la eliminación de la gran mayoría de los metales de la materia prima mejorada formados usando el catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión piloto. Esto muestra que la mejora preliminar de una materia prima de aceite pesado usando un catalizador coloidal o molecular puede llevarse a cabo satisfactoriamente con el fin de (i) mejorar asfaltenos y otros hidrocarburos residuales de mayor punto de ebullición y (ii) convertir metales en una forma que facilita su eliminación por la desmetalización en el lecho protector para prevenir la incrustación de un reactor de hidrotratamiento de lecho fijo aguas abajo usado para la desulfurización y desnitrógenación. El catalizador de desmetalización eliminó tanto el catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular como la fracción de níquel y vanadio encontrada en la materia prima a aproximadamente la misma velocidad, demostrando así que el catalizador coloidal o molecular podría eliminarse usando el mismo proceso de desmetalización normalmente usado para eliminar contaminantes metálicos de una materia prima. En vista de esto, un experto en la materia esperaría que la mejora preliminar de una materia prima de aceite pesado rica en asfaltenos pudiera llevarse a cabo aguas arriba de un reactor de lecho fijo de hidroprocesamiento usando un catalizador coloidal o molecular, por ejemplo, en uno o más de un reactor de fase en suspensión o un reactor de lecho en ebullición, seguido de desmetalización en un lecho protector, con el fin de eliminar o reducir enormemente la incrustación de un reactor de lecho fijo de hidrotratamiento aguas abajo por asfaltenos y/o metales encontrados en la materia prima.

Ejemplo 6

25 Se usó una planta piloto con dos reactores de lecho en ebullición conectados en serie para comparar la diferencia entre usar un catalizador de lecho en ebullición soportado poroso ("catalizador EB") por sí mismo cuando se procesa una materia prima de aceite pesado que contiene asfaltenos y el catalizador EB en combinación con un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular. La planta piloto 900 para esta prueba se representa esquemáticamente en la Figura 13, e incluyó un recipiente de mezcla de alto cizallamiento 902 usado para mezclar 2-etilhexanoato de molibdeno (15 % de molibdeno en peso de la composición de precursor de catalizador) en la materia prima para formar una materia prima acondicionada. La materia prima para esta prueba fue el 95 % de residuo de Athabasca y el 5 % de aceite de decantación de una planta comercial en operación, y el catalizador EB se tomó de las existencias en la misma planta comercial. La materia prima acondicionada se circuló fuera y de nuevo dentro del recipiente de mezcla 902 por una bomba 904. Una bomba de pistón de dosificación de alta precisión 906 extrajo la materia prima acondicionada del bucle y la presurizó a la presión del reactor. A partir de aquí, el hidrógeno 908 se alimentó en la materia prima presurizada y la mezcla resultante se pasó a través de un pre-calentador 910 antes de ser introducida en el primero de los dos reactores de fase en suspensión/lecho en ebullición piloto 912, 912'.

40 Cada uno de los reactores 912, 912' tuvo un volumen interior de 2200 ml e incluyó un catalizador soportado poroso y un protector de alambre de malla 914 para mantener el catalizador soportado dentro del reactor. La altura de catalizador sedimentado en cada reactor se indica por una línea de puntos inferior 916, y el lecho de catalizador expandido durante uso se indica por una línea de puntos superior 918. El primer reactor 912 se cargó con catalizador en equilibrio del segundo de los dos reactores de LC-Fining en serie, mientras que el segundo reactor 912' se cargó con 1/3 de catalizador nuevo y 2/3 de catalizador en equilibrio del reactor de LC-Fining. Los reactores 912, 912' operaron a una velocidad espacial de 0,28 volúmenes de reactor por hora con 2100 psig de contrapresión. La velocidad de alimentación del hidrógeno fue 4500 scf/barril, siendo el 60 % introducido en el primer reactor 912 y

siendo el 40 % añadido como hidrógeno complementario 920 al material que se transfiere del primer reactor 912 al segundo reactor 912'.

5 Durante el uso, tanto la materia prima sola (en el caso de la Serie "A" usando un catalizador de lecho en ebullición solo) como la materia prima y el catalizador coloidal o molecular (en el caso de la Serie "B" usando un catalizador de lecho en ebullición y el catalizador coloidal o molecular) se recircularon continuamente desde la parte superior de cada reactor hasta el fondo del reactor de un modo similar a un reactor de lecho en ebullición comercial real que estaba siendo mejorado. La materia prima mejorada del primer reactor 912 se transfirió junto con el hidrógeno complementario en el segundo reactor 912' para hidroprocesamiento adicional. El material mejorado adicional del
10 segundo reactor 912' se introdujo en un primer separador en caliente 922 para separar gases y vapores 924 de una fracción de líquido. El líquido 926 del primer separador en caliente se introdujo en un segundo separador en caliente 928 para eliminar gases y vapores adicionales 924', que se mezclaron con aquellos del primer separador en caliente 922 y luego se separaron en gases 930 y condensado 932. Los fondos del separador en caliente 934 se eliminaron del segundo separador en caliente 928.

15 La primera serie (Serie "A") fue una prueba de referencia que simulaba la operación de la unidad comercial real con el catalizador EB, pero sin el catalizador coloidal o molecular. La segunda prueba (Serie "B") fue un duplicado de la Serie "A", usando una carga de catalizador idéntica (es decir, una mezcla de catalizador EB nuevo y en equilibrio), pero con la materia prima acondicionada con 50 partes por millón de un catalizador de sulfuro de molibdeno coloidal o molecular. Para cada serie, la unidad de prueba operó durante 5 días a una temperatura del reactor de 425 °C, seguido de 4 días a una temperatura de 432-434 °C, y luego 1 día a 440 °C. Se tomaron muestras de los fondos del
20 separador en caliente al final de cada periodo de 24 horas y se probaron.

Los resultados de este estudio comparativo se representan gráficamente en las Figuras 18-25. El estudio comparativo demostró la capacidad del catalizador coloidal o molecular para convertir los asfaltenos en materiales de menor punto de ebullición mientras que también se redujo la formación de sedimento en los reactores. Se confirmaron adicionalmente los resultados de los ejemplos anteriormente que muestran que la fracción de asfaltenos
25 puede convertirse a la misma velocidad que el material residual global.

El gráfico mostrado en la Figura 18 representa la caída de presión a través del segundo reactor para cada una de las Series "A" y "B" en toda la duración de la prueba. El gráfico mostrado en la Figura 19 representa la conversión de residuo para las Series "A" y "B" frente a las horas en funcionamiento. En toda la prueba, los niveles de conversión globales para los dos tipos de catalizadores se mantuvieron aproximadamente iguales. Sin embargo, el gráfico
30 mostrado en la Figura 18 muestra una mayor caída de presión a través del segundo reactor para la Serie "A" en comparación con la Serie "B" en toda la prueba después de las primeras 24 horas. El mayor diferencial de presión sugiere una formación significativamente mayor de sedimento en los reactores durante la Serie "A" que en la Serie "B", que está de acuerdo con menor conversión de asfaltenos en la Serie "A".

En realidad, el gráfico representado en la Figura 20 muestra que la conversión de asfaltenos (definida en términos de insolubles en heptano (C₇)) frente al tiempo en funcionamiento a diversos niveles de conversión de residuo fue sustancialmente mayor en la Serie "B" en comparación con la Serie "A". Los niveles de conversión de asfaltenos para cada una de las Series "A" y "B" comenzaron relativamente altos. A partir de aquí, la conversión de asfalto para la Serie "B" siguió siendo alta (es decir, superior a aproximadamente el 85 %, mientras que la conversión de asfaltenos para la Serie "A" disminuyó progresivamente a medida que continuó la prueba. Además, la diferencia
40 entre los niveles de conversión de asfalto para las Series "A" y "B" se ensancharon progresivamente a medida que se avanzó la prueba. Esto demuestra que el catalizador coloidal o molecular ayudó enormemente en convertir la fracción de asfaltenos, particularmente con el tiempo, en comparación con el uso de catalizador soportado poroso por sí mismo.

El gráfico representado en la Figura 21 representa la gravedad API de los fondos del separador en caliente para las Series "A" y "B". El gráfico representado en la Figura 22 representa la gravedad API de residuo sin convertir para las Series "A" y "B". Los datos en ambos gráficos están de acuerdo con el aumento global en la conversión de asfalto en la Serie "B" en comparación con la Serie "A" y elevada transferencia de hidrógeno al producto mediante el catalizador coloidal o molecular y el catalizador soportado poroso menos desactivado. La reducción en la formación de sedimento permite la desactivación del catalizador soportado, que se demuestra claramente por la mayor
50 gravedad API mostrada en las Figuras 21 y 22. Como la gravedad API está directamente relacionada con la calidad y los contenidos de hidrógeno, mayor gravedad API significa mayores contenidos de hidrógeno y menor gravedad específica absoluta.

El gráfico mostrado en la Figura 23 representa el sedimento IP-375 encontrado en los fondos del separador en caliente para cada una de las Series "A" y "B". El gráfico representado en la Figura 24 representa el porcentaje de asfaltenos encontrado en los fondos del separador en caliente para cada una de las Series "A" y "B". El aumento de 2-3 veces en el sedimento encontrado en los fondos del separador en caliente producido en la Serie "A" en comparación con la Serie "B" está de acuerdo con la mayor concentración de asfaltenos encontrada en los fondos del separador en caliente de la Serie "A". Además, aunque la concentración de asfaltenos encontrada en los fondos del separador en caliente de la Serie "B" siguió sustancialmente constante en toda la prueba, los asfaltenos encontrados en los fondos del separador en caliente de la Serie "A" aumentaron progresivamente con el tiempo.
60

Esto muestra que cabría esperar que el uso del catalizador coloidal o molecular ayudara enormemente en el mantenimiento de niveles más estacionarios de asfaltenos en las materias primas procesadas, con una reducción concomitante en la formación de sedimento en comparación con el uso de un catalizador soportado poroso por sí mismo.

- 5 El gráfico en la Figura 25 representa el porcentaje en peso de residuo de microcarbón (MCR) encontrado en los fondos del separador en caliente para cada una de las Series "A" y "B". De acuerdo con los datos previos, el MCR en los fondos del separador en caliente para la Serie "B" aumentó en toda la prueba, aunque aumentó inicialmente, luego se estancó en toda la Serie "A".

- 10 Los beneficios de añadir el catalizador coloidal o molecular, además del catalizador en lecho en ebullición soportado poroso en comparación con el uso del catalizador en lecho en ebullición por sí mismo, pueden observarse por los siguientes datos adicionales deducidos de la prueba anterior expuesta en la Tabla V:

TABLA V

Catalizador	Catalizador EB	Cat. EB + Cat. C o M	Cambio
% en peso de conv de 525 °C+	72,8	81,7	8,9
C ₁ -C ₃ , % en peso de alimentación	3,9	5,3	1,4
C ₄ -524 °C, Producto de barril / alimentación del barril	0,77 (34,1° API)	0,88 (36,9° API)	0,11 (2,8° API)
525 °C+, Producto de barril / alimentación del barril	0,25 (5,8° API)	0,16 (4,3° API)	-0,09 (-1,5° API)
Residuo de carbono de Conradson o conversión de MCR	69,3	76,4	7,1
% en peso de conv de Asf C ₇	79,8	88,4	8,6
Sedimento después de la prueba de filtración en caliente tras la mezcla del residuo 525 °C+ con un crudo ligero	0,03	<0,01	-0,02
Sedimento básico y contenido de agua	0,2	0,1	-0,1

REIVINDICACIONES

1. Un método de hidroprocesamiento de una materia prima de aceite pesado, que comprende:

5 preparar una materia prima de aceite pesado que comprende una cantidad sustancial de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 343 °C y que comprende al menos uno de crudo pesado, bitumen de arenas de petróleo, fondos de columnas atmosféricas, fondos de columnas de vacío, residuo, fondos de reductores de la viscosidad, alquitrán de hulla, aceite pesado de esquisto bituminoso, o carbón licuado, y un catalizador coloidal o molecular disperso en toda la materia prima, siendo el catalizador coloidal o molecular formado en la materia prima de aceite pesado por:

10 mezcla de un diluyente de aceite de hidrocarburos que comprende al menos uno de gasoil de vacío, aceite de decantación, aceite de ciclo, o gasoil ligero, y una composición de precursor de catalizador soluble en agua que comprende al menos uno de 2-etilhexanoato de molibdeno, naftanato de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno, octoato de vanadio, naftanato de vanadio o pentacarbonilo de hierro durante un periodo de tiempo de 1 segundo a 20 minutos y a una temperatura de 25 °C a 250 °C para formar una mezcla de precursor diluida;

15 mezcla de la mezcla de precursor diluida con la materia prima de aceite pesado durante un periodo de tiempo de 1 segundo a 20 minutos y a una temperatura de 50 °C a 300 °C para dar una materia prima acondicionada; y

20 calentamiento de la materia prima acondicionada a una temperatura de 350 °C a 440 °C para descomponer la composición de precursor de catalizador y permitir que el metal liberado de la composición de precursor de catalizador descompuesta reaccione con el azufre liberado de la materia prima de aceite pesado para formar el catalizador coloidal o molecular *in situ* dentro de la materia prima de aceite pesado;

calentamiento o mantenimiento de la materia prima de aceite pesado a una temperatura de hidro craqueo dentro de un reactor de hidro craqueo para formar los radicales libres de hidrocarburos de la materia prima de aceite pesado,

25 catalizando el catalizador coloidal o molecular las reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres en el reactor de hidro craqueo para dar un material mejorado y reduciendo o eliminando la formación de precursores de coque y sedimento en el reactor de hidro craqueo; y

30 transferencia del material mejorado, junto con el catalizador coloidal o molecular residual y el hidrógeno, a un separador en caliente mientras que se mantiene el material mejorado a una temperatura de separación en caliente dentro de 11 °C de la temperatura de hidro craqueo de manera que se separen fracciones gaseosas y volátiles de una fracción de líquido en el material mejorado y formen o mantengan los radicales libres de hidrocarburos en la fracción de líquido,

35 catalizando el catalizador coloidal o molecular residual las reacciones entre los radicales libres de hidrocarburos y el hidrógeno residual dentro del separador en caliente y reduciendo o eliminando la formación de precursores de coque y sedimento dentro del separador en caliente.

40 2. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que la materia prima de aceite pesado comprende al menos aproximadamente el 5 % en peso de asfaltenos, estando al menos una porción del catalizador coloidal o molecular asociada a al menos una porción de los asfaltenos, promoviendo el catalizador coloidal o molecular las reacciones entre radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno dentro del reactor de hidro craqueo, previniendo o inhibiendo las reacciones entre los radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno la formación de precursores de coque y sedimento dentro del reactor de hidro craqueo.

45 3. Un método como se define en la reivindicación 1 o 2, en el que el material mejorado dentro del separador en caliente comprende asfaltenos y en el que al menos una porción del catalizador coloidal o molecular residual en el material mejorado está asociado a al menos una porción de los asfaltenos, promoviendo el catalizador coloidal o molecular residual asociado a los asfaltenos las reacciones entre radicales libres del asfalto y el hidrógeno, previniendo o inhibiendo las reacciones entre los radicales libres del asfalto y el hidrógeno la formación de precursores de coque y sedimento dentro del separador en caliente.

50 4. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo la materia prima de aceite pesado inicialmente al menos 30 % en peso, tal como al menos 50 % en peso, preferentemente al menos 95 % en peso, de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de al menos 524 °C.

5. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, teniendo el metal de catalizador en el catalizador coloidal o molecular al menos inicialmente una concentración en un intervalo de 5 ppm a 500 ppm, tal como 15 ppm a 300 ppm, preferentemente 25 ppm a 175 ppm, en peso de la materia prima de aceite pesado.

6. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, estando la relación de composición de precursor de catalizador con respecto a diluyente de aceite de hidrocarburos en un intervalo de 1:500 a 1:1, tal como en un intervalo de 1:150 a 1:2, preferentemente en un intervalo de 1:100 a 1:5.
- 5 7. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, mezclándose el diluyente de aceite de hidrocarburos y la composición de precursor de catalizador a temperatura en un intervalo de 50 °C a 200 °C, tal como en un intervalo de 75 °C a 150 °C, mezclándose la mezcla de precursor diluida y la materia prima de aceite pesado a una temperatura en un intervalo de 50 °C a 300 °C, tal como en un intervalo de 75 °C a 250 °C, y calentándose la materia prima acondicionada a una temperatura en un intervalo de 350 °C a 440 °C, tal como en un intervalo de 375 °C a 420 °C.
- 10 8. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, mezclándose el diluyente de aceite de hidrocarburos y la composición de precursor de catalizador durante un periodo de tiempo en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, tal como en un intervalo de 20 segundos a 3 minutos, y mezclándose la mezcla de precursor diluida y la materia prima de aceite pesado durante un periodo de tiempo en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, tal como en un intervalo de 20 segundos a 5 minutos.
- 15 9. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, formándose al menos una porción del catalizador coloidal o molecular antes de introducir la materia prima en el reactor de hidrocrqueo.
10. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, formándose al menos una porción del catalizador coloidal o molecular después de introducir la materia prima en el reactor de hidrocrqueo.
- 20 11. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, manteniéndose el material mejorado dentro del separador en caliente a una temperatura dentro de 5,5 °C, tal como dentro de 2,75 °C, de la temperatura de hidrocrqueo dentro del reactor de hidrocrqueo.
12. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo el reactor de hidrocrqueo al menos uno de un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho en ebullición o un reactor de lecho fijo.
- 25 13. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además:
 introducir la fracción de líquido y el catalizador coloidal o molecular residual del separador en caliente en un segundo reactor de hidrocrqueo para formar una fracción de líquido mejorada, comprendiendo el segundo reactor de hidrocrqueo al menos uno de un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho en ebullición o un reactor de lecho fijo; e
- 30 introducir la fracción de líquido mejorada del segundo reactor de hidrocrqueo en un segundo separador en caliente.
14. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el reactor de hidrocrqueo es un reactor de fase en suspensión que comprende un canal de recirculación, una bomba de recirculación y una placa de rejilla del distribuidor.
- 35 15. Un método como se define en la reivindicación 14, que comprende además introducir el material mejorado y el catalizador coloidal o molecular del reactor de fase en suspensión en al menos un reactor de lecho en ebullición que contiene un catalizador sólido soportado para hidroprocesamiento adicional antes de transferir el material mejorado en el separador en caliente,
 eliminando el catalizador sólido soportado al menos una porción de azufre, nitrógeno y metales del material mejorado,
- 40 catalizando el catalizador coloidal o molecular reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburos dentro del reactor de lecho en ebullición, reduciéndose o eliminándose así la formación de precursores de coque o sedimentos y prolongando la vida útil del catalizador sólido soportado en comparación con un catalizador sólido soportado dentro de un reactor de lecho en ebullición en ausencia del catalizador coloidal o molecular.
- 45 16. Un método como se define en la reivindicación 14 o 15, que comprende además:
 introducir una materia prima preliminar en un reactor de lecho en ebullición para la mejora preliminar en presencia de un catalizador sólido soportado y el catalizador coloidal o molecular para formar un producto mejorado preliminar,
- 50 eliminando el catalizador sólido soportado al menos una porción de azufre, nitrógeno y metales de la materia prima preliminar,

- 5 catalizando el catalizador coloidal o molecular reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburos dentro del reactor de lecho en ebullición, reduciéndose o eliminándose así la formación de precursores de coque o sedimentos y prolongando la vida útil del catalizador sólido soportado en comparación con un catalizador sólido soportado dentro de un reactor de lecho en ebullición en ausencia del catalizador coloidal o molecular; y
- extraer el producto mejorado preliminar y el catalizador coloidal o molecular del reactor de lecho en ebullición e introducirlo como materia prima de aceite pesado en el reactor de fase en suspensión.
- 10 17. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende además extraer la fracción de líquido del separador en caliente e introducir la fracción de líquido junto con catalizador coloidal o molecular residual e hidrógeno adicional en al menos un reactor de lecho en ebullición que contiene un catalizador sólido soportado para el hidroprocesamiento de la fracción de líquido,
- siendo la fracción de líquido dentro del reactor de lecho en ebullición calentada o mantenida a una temperatura de hidroprocesamiento para formar los radicales libres de hidrocarburos,
- 15 catalizando el catalizador coloidal o molecular residual reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburos dentro del reactor de lecho en ebullición,
- eliminando el catalizador sólido soportado al menos una porción de azufre, nitrógeno y metales de la fracción de líquido.
- 20 18. Un método como se define en la reivindicación 17, que comprende además transferir la fracción de líquido mejorada y el catalizador coloidal o molecular residual del reactor de lecho en ebullición a un segundo separador en caliente con el fin de separar fracciones líquidas gaseosas y volátiles de una segunda fracción de líquido en la fracción de líquido mejorada,
- 25 promoviendo el catalizador coloidal o molecular residual en la fracción de líquido mejorada reacciones entre al menos una porción de hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburos dentro del segundo separador en caliente, reduciéndose o eliminándose así la formación de precursores de coque y sedimento dentro del segundo separador en caliente.
- 30 19. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende además extraer la fracción de líquido del separador en caliente e introducir la fracción de líquido junto con catalizador coloidal o molecular residual en un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador sólido soportado para el hidroprocesamiento de la fracción de líquido,
- reduciendo o eliminando el catalizador coloidal o molecular residual la formación de precursores de coque o sedimentos dentro de al menos una porción del reactor de lecho fijo,
- promoviendo al menos uno del catalizador sólido soportado o catalizador coloidal o molecular residual reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburos dentro del reactor de lecho fijo con el fin de dar una fracción de líquido mejorada.
- 35 20. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende además extraer la fracción de líquido del separador en caliente e introducir la fracción de líquido junto con catalizador coloidal o molecular residual en un lecho protector que contiene un catalizador sólido soportado para el hidroprocesamiento de la fracción de líquido,
- 40 eliminando el catalizador sólido soportado al menos una porción del catalizador coloidal o molecular residual y contaminantes metálicos de la fracción de líquido para dar una fracción de líquido mejorada.
21. Un método como se define en la reivindicación 20, que comprende además introducir la fracción de líquido mejorada del lecho protector en al menos un reactor de lecho fijo de hidrotatamiento con el fin de eliminar al menos uno de nitrógeno, azufre, oxígeno o haluros y dar un material hidrotatado que tiene elevado contenido de hidrógeno.
- 45 22. Un método como se define en la reivindicación 21, que comprende además introducir el material hidrotatado en un segundo separador en caliente.
23. Un método como se define en la reivindicación 14, que comprende además introducir el material mejorado y el catalizador coloidal o molecular residual del reactor de fase en suspensión en al menos un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador sólido soportado para hidroprocesamiento adicional antes de transferir la materia prima mejorada en el separador en caliente.
- 50 24. Un sistema de hidroprocesamiento para el hidroprocesamiento de una materia prima de aceite pesado, que comprende:

- 5 una materia prima de aceite pesado que comprende una cantidad sustancial de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 343 °C y que comprende al menos uno de crudo pesado, bitumen de arenas de petróleo, fondos de columnas atmosféricas, fondos de columnas de vacío, residuo, fondos de reductores de la viscosidad, alquitrán de hulla, aceite pesado de esquisto bituminoso, o carbón licuado, y un catalizador coloidal o molecular disperso en toda la materia prima;
- 10 una primera mezcladora configurada para mezclar un diluyente de aceite de hidrocarburos que comprende al menos uno de gasoil de vacío, aceite de decantación, aceite de ciclo, o gasoil ligero y una composición de precursor de catalizador soluble en agua que comprende al menos uno de 2-etilhexanoato de molibdeno, naftanato de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno, octoato de vanadio, naftanato de vanadio o pentacarbonilo de hierro durante un periodo de tiempo de 1 segundo a 20 minutos y a una temperatura de 25 °C a 250 °C para formar una mezcla de precursor diluida;
- 15 una segunda mezcladora configurada para mezclar la mezcla de precursor diluida con una materia prima de aceite pesado durante un periodo de tiempo de 1 segundo a 20 minutos y a una temperatura de 50 °C a 300 °C para dar una materia prima acondicionada; y
- 20 un calentador configurado para calentar la materia prima acondicionada a una temperatura de 350 °C a 440 °C para descomponer la composición de precursor de catalizador y permitir que el metal liberado de la composición de precursor de catalizador descompuesta reaccione con el azufre liberado de la materia prima de aceite pesado para formar el catalizador coloidal o molecular *in situ* dentro de la materia prima de aceite pesado
- 25 un reactor de hidrocrqueo que calienta o mantiene la materia prima de aceite pesado a una temperatura de hidrocrqueo junto con el hidrógeno durante el uso con el fin de convertir al menos una porción de los hidrocarburos de mayor punto de ebullición en hidrocarburos de menor punto de ebullición y así formar un material mejorado; y
- un separador en caliente que mantiene el material mejorado a una temperatura de separación en caliente dentro de 11 °C de la temperatura de hidrocrqueo en el reactor de hidrocrqueo durante el uso con el fin de separar fracciones gaseosas y volátiles de una fracción de líquido en el material mejorado y formar o mantener los radicales libres de hidrocarburos en la fracción de líquido,
- 30 en el que el catalizador coloidal o molecular cataliza reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburos dentro del reactor de hidrocrqueo y el separador en caliente durante el uso,
- en el que el catalizador coloidal o molecular reduce o elimina la formación de precursores de coque y sedimento dentro del reactor de hidrocrqueo y el separador en caliente durante el uso.
25. Un sistema de hidroprocesamiento como se define en la reivindicación 24, comprendiendo el reactor de hidrocrqueo al menos uno de un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho en ebullición o un reactor de lecho fijo.
- 35 26. Un sistema de hidroprocesamiento como se define en la reivindicación 24 o 25, en el que el reactor de hidrocrqueo que comprende un reactor de fase en suspensión comprende (i) un puerto de entrada a un fondo del reactor de fase en suspensión en el que se introducen la materia prima de aceite pesado y hidrógeno y (ii) un puerto de salida a una parte superior del reactor de fase en suspensión del que se extraen el material mejorado, catalizador coloidal o molecular e hidrógeno.

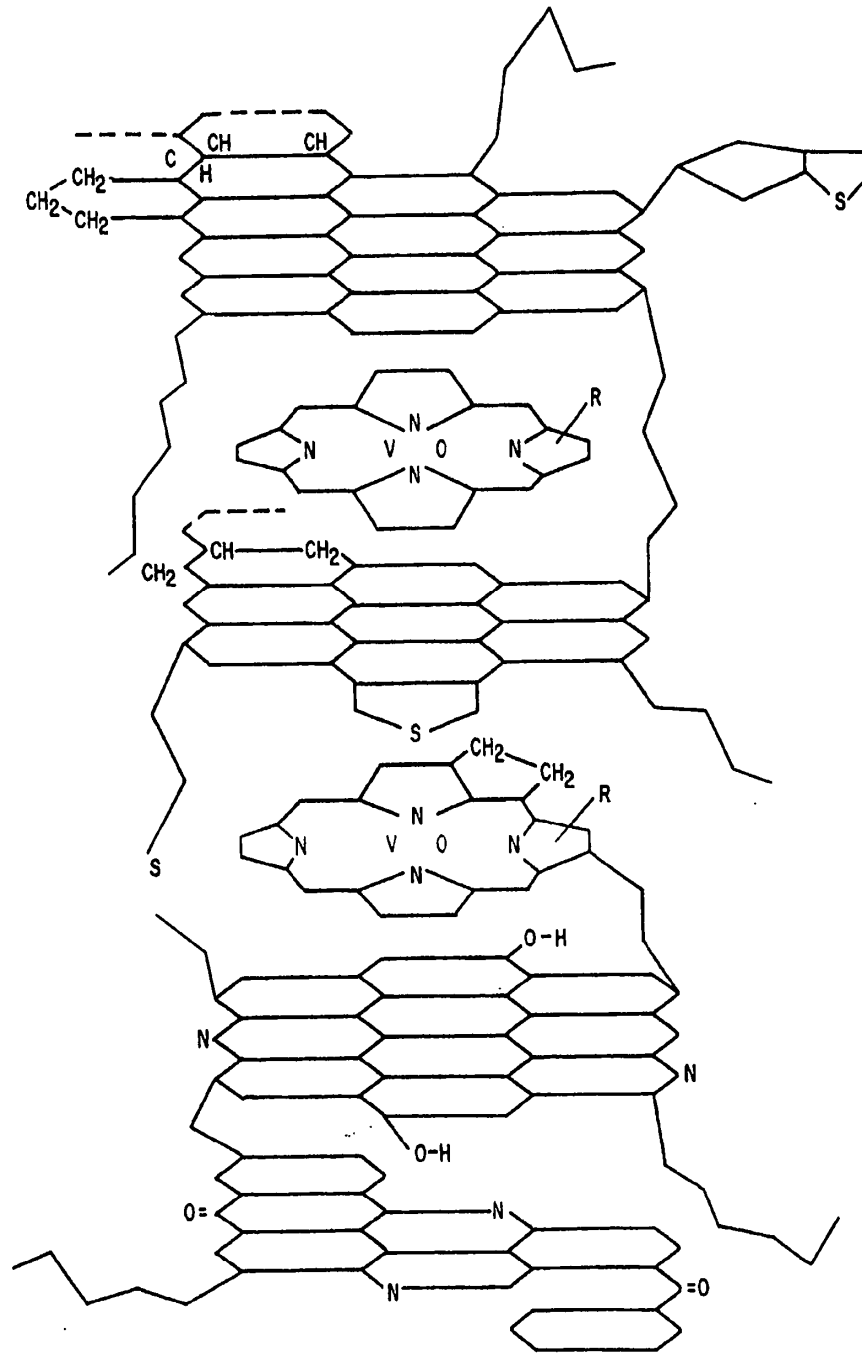


Fig. 1

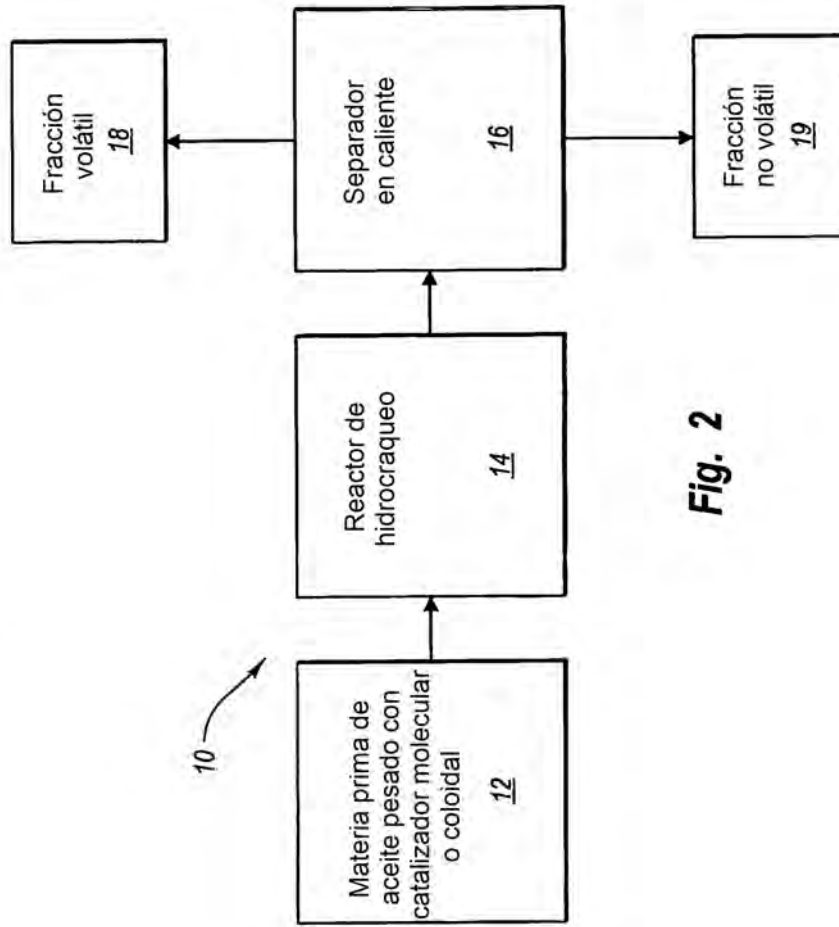


Fig. 2

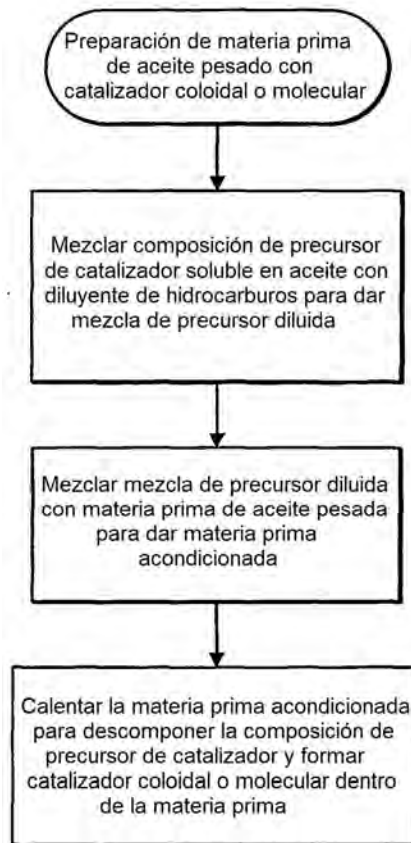


Fig. 4

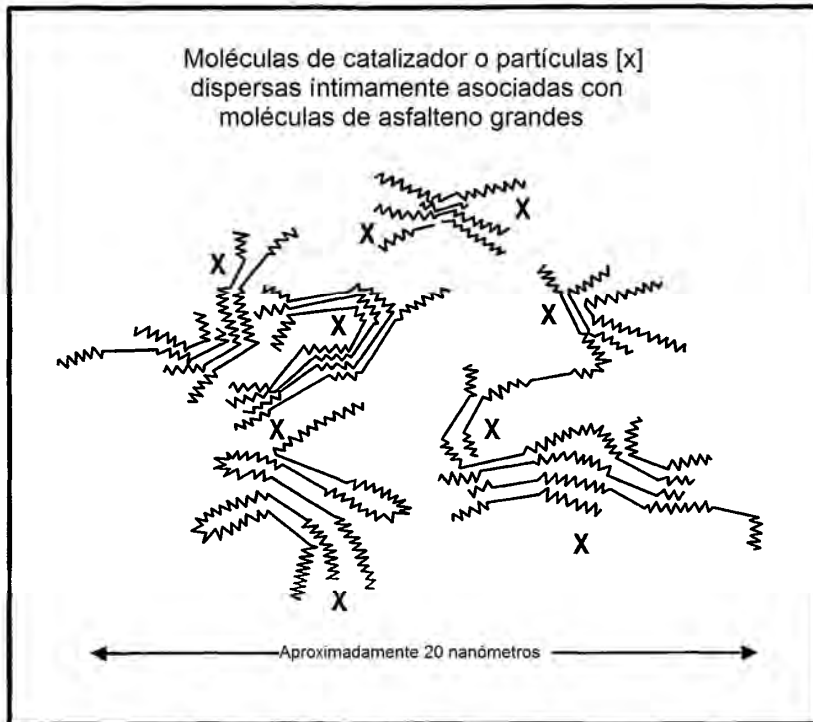


Fig. 5

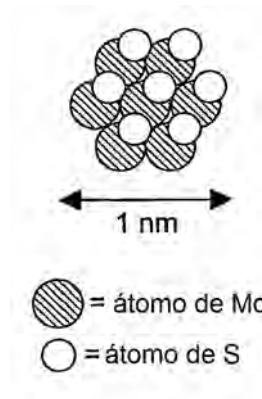


Fig. 6A

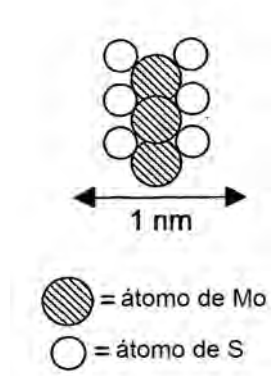


Fig. 6B



Fig. 7

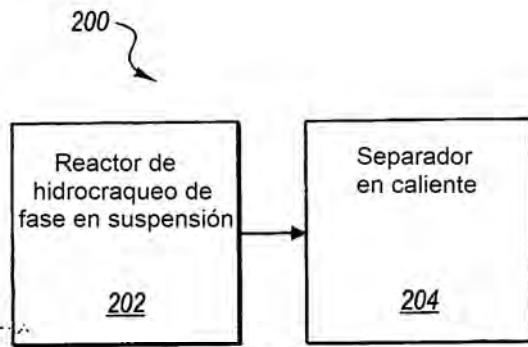


Fig. 8A

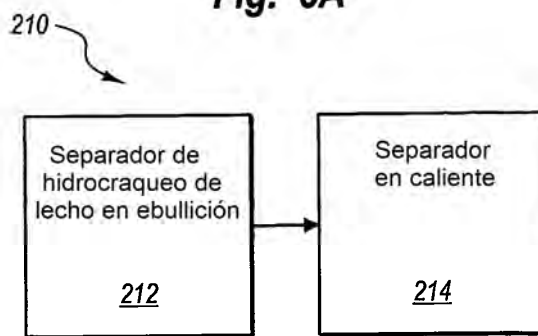


Fig. 8B



Fig. 8C

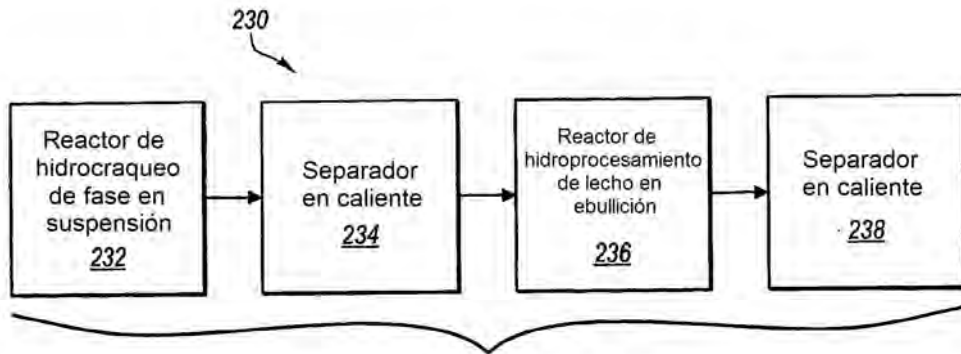


Fig. 8D

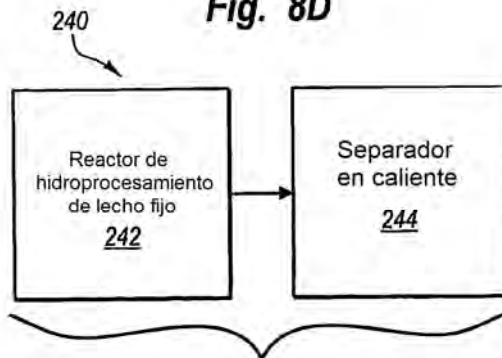


Fig. 8E

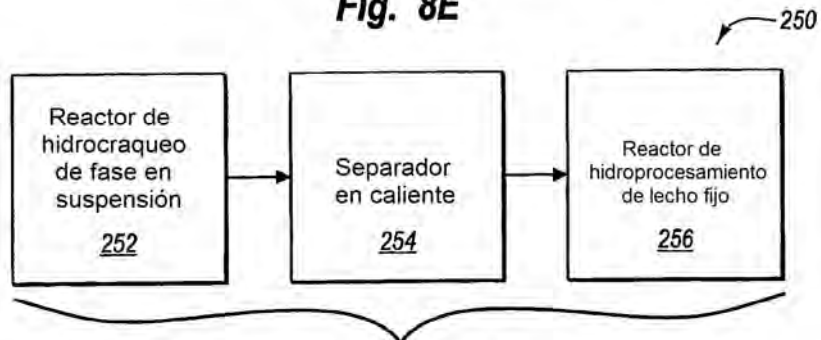


Fig. 8F

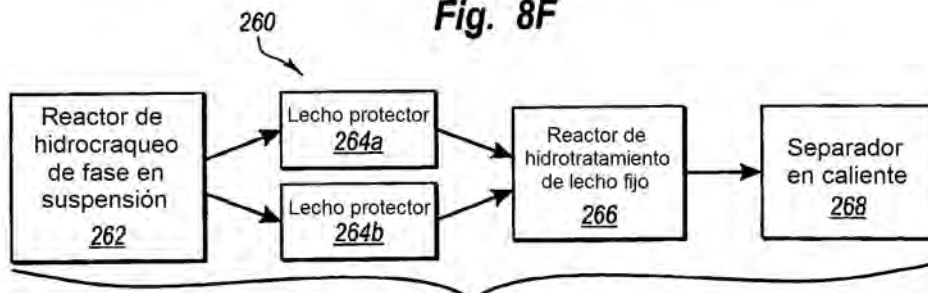


Fig. 8G

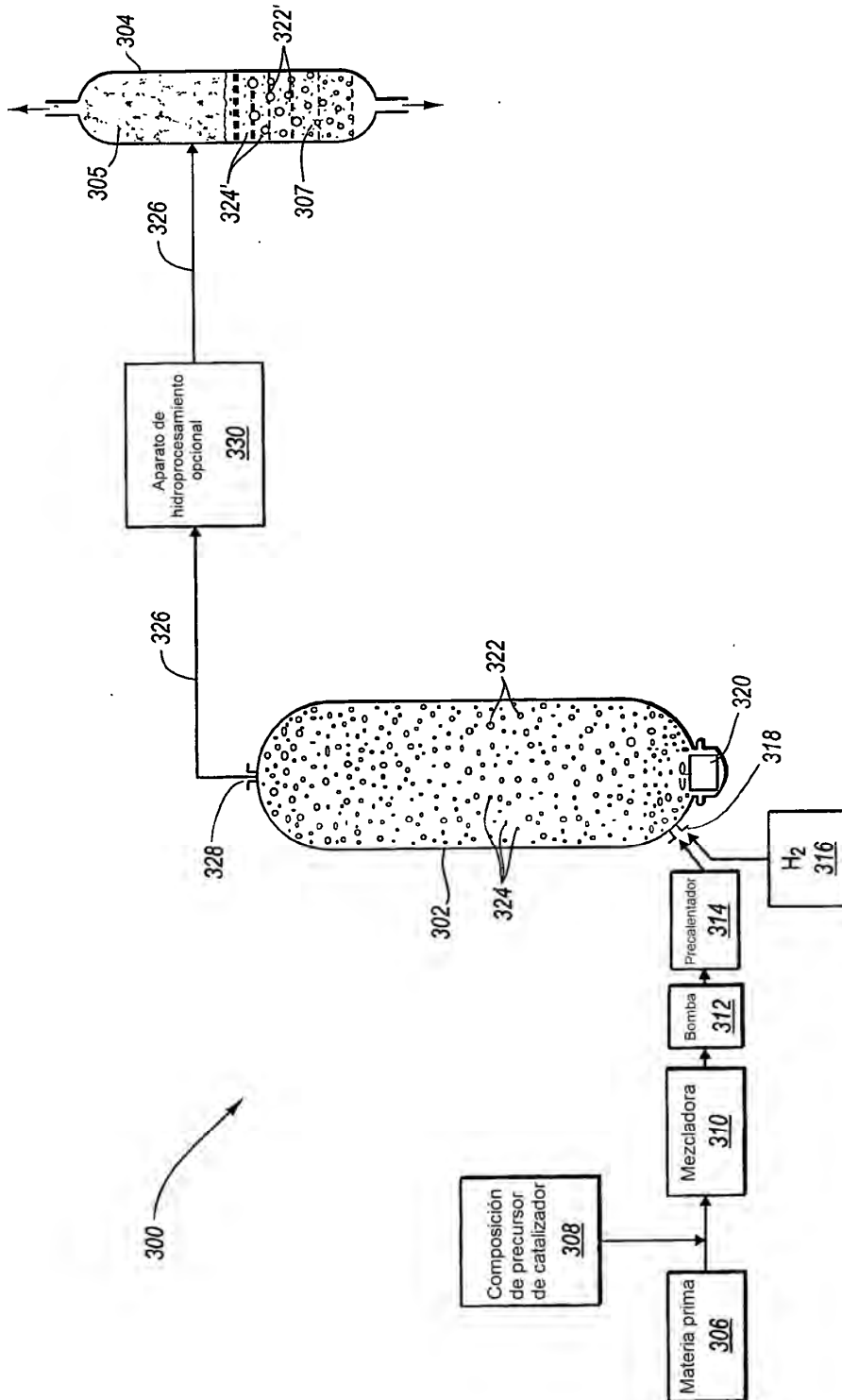
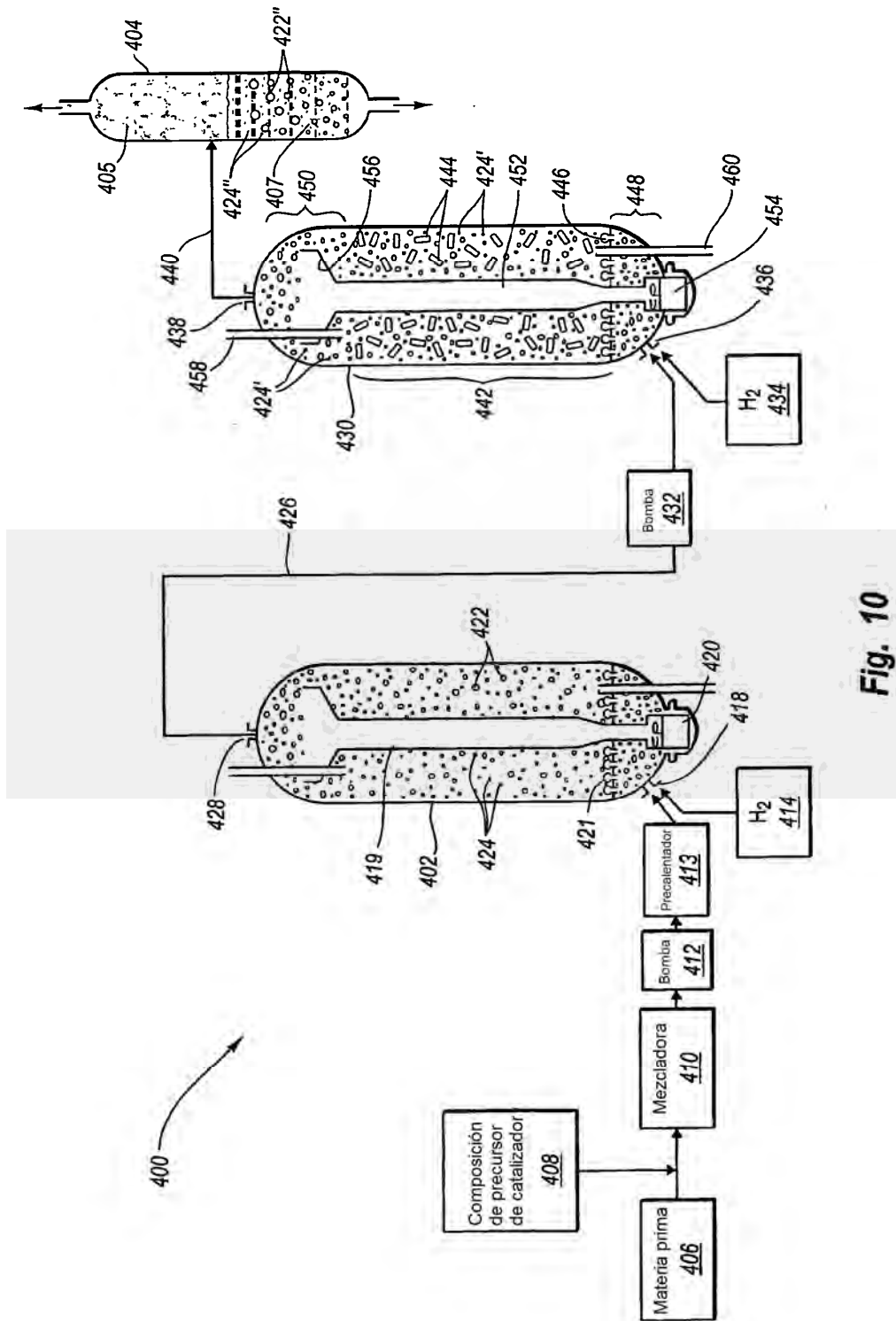


Fig. 9



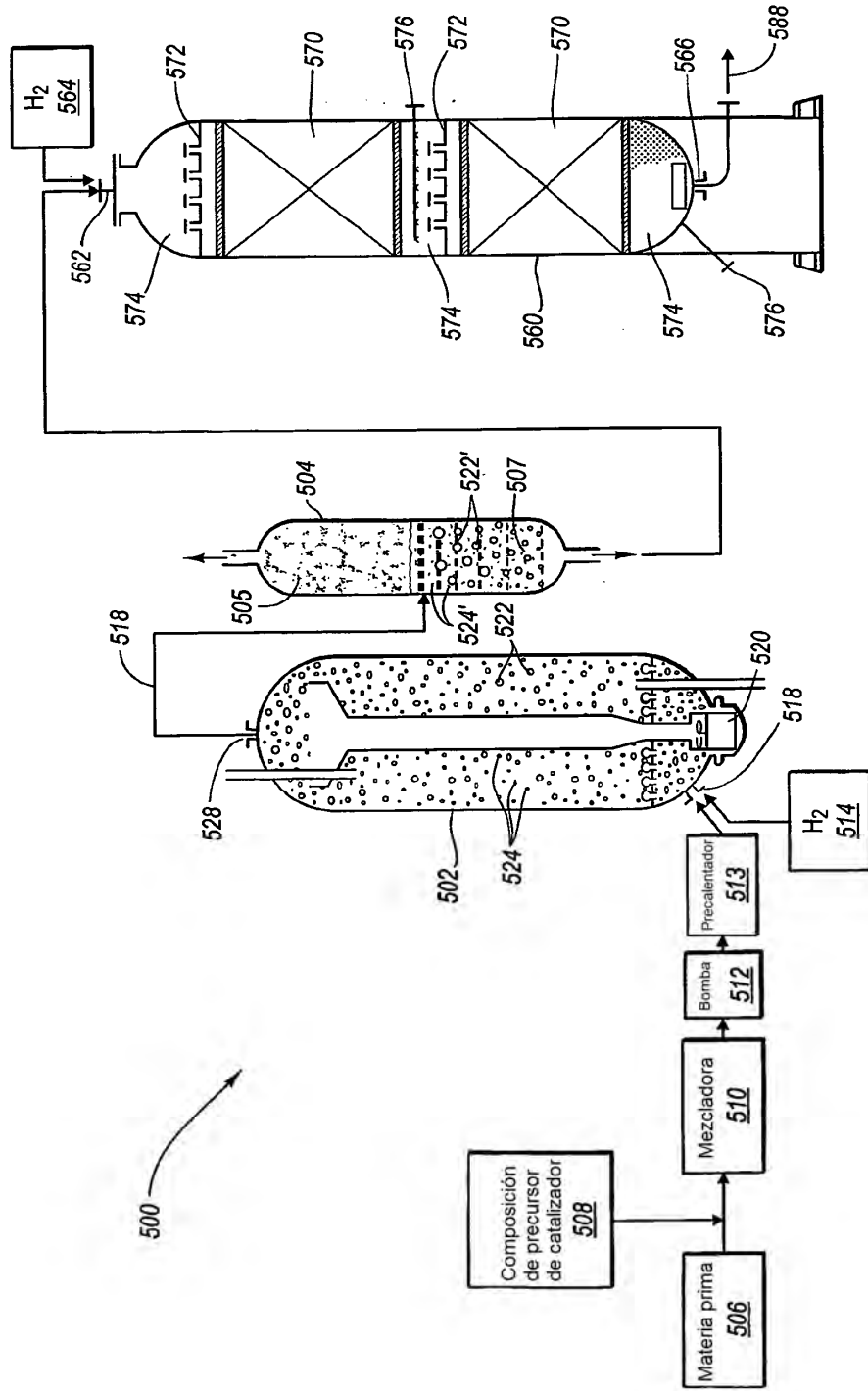
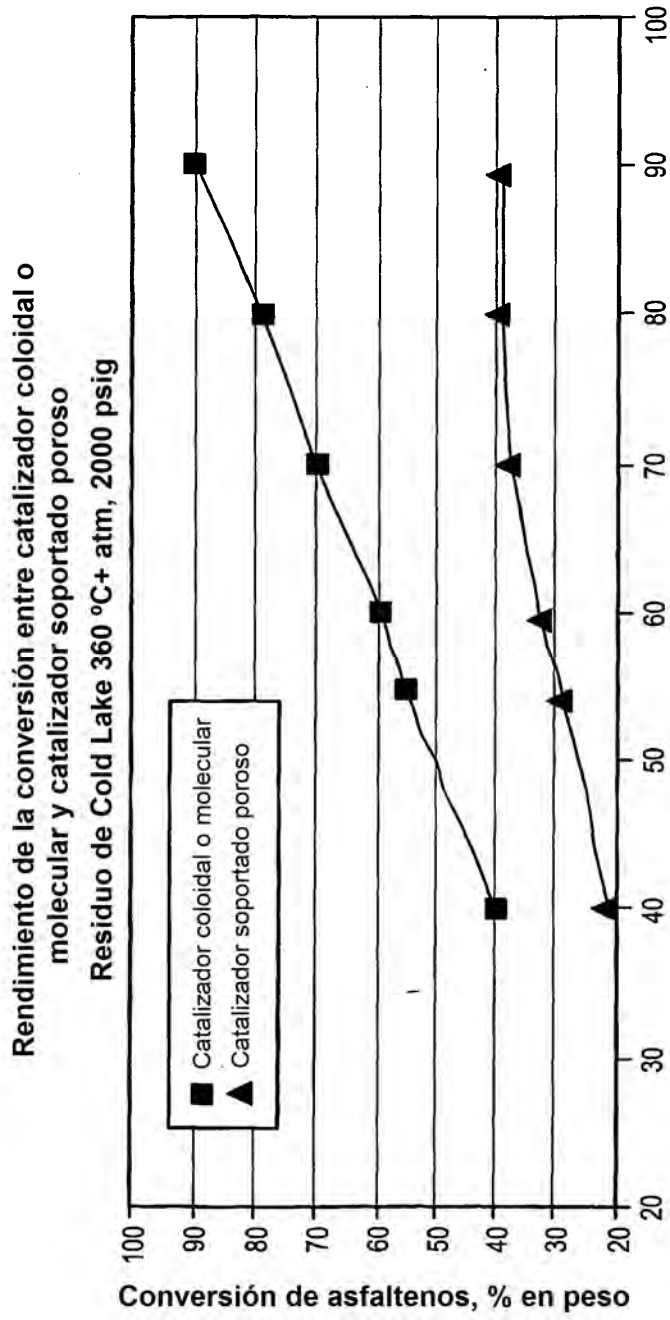


Fig. 11



Conversión del residuo 525 °C+, % en peso

Fig. 12

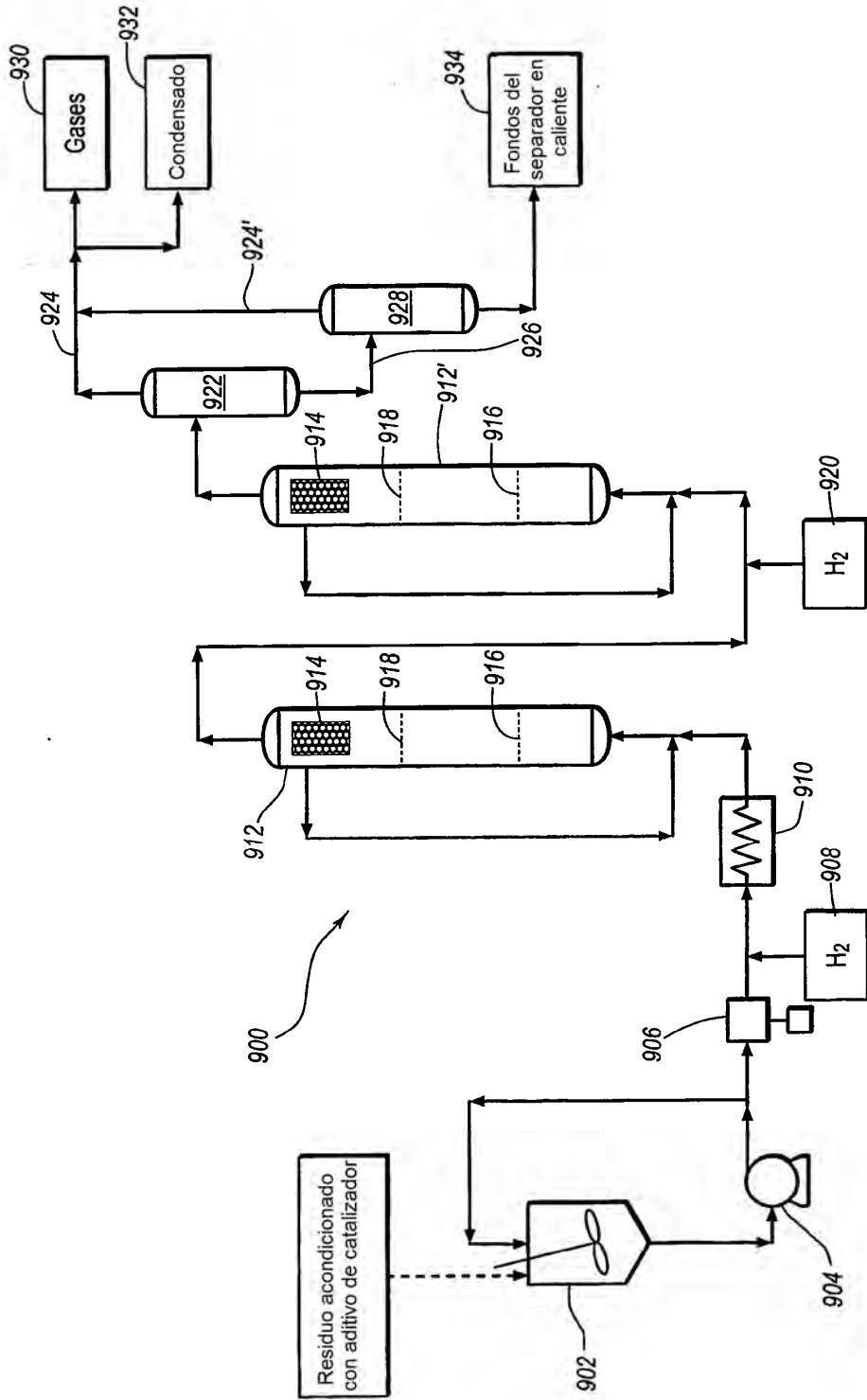


Fig. 13

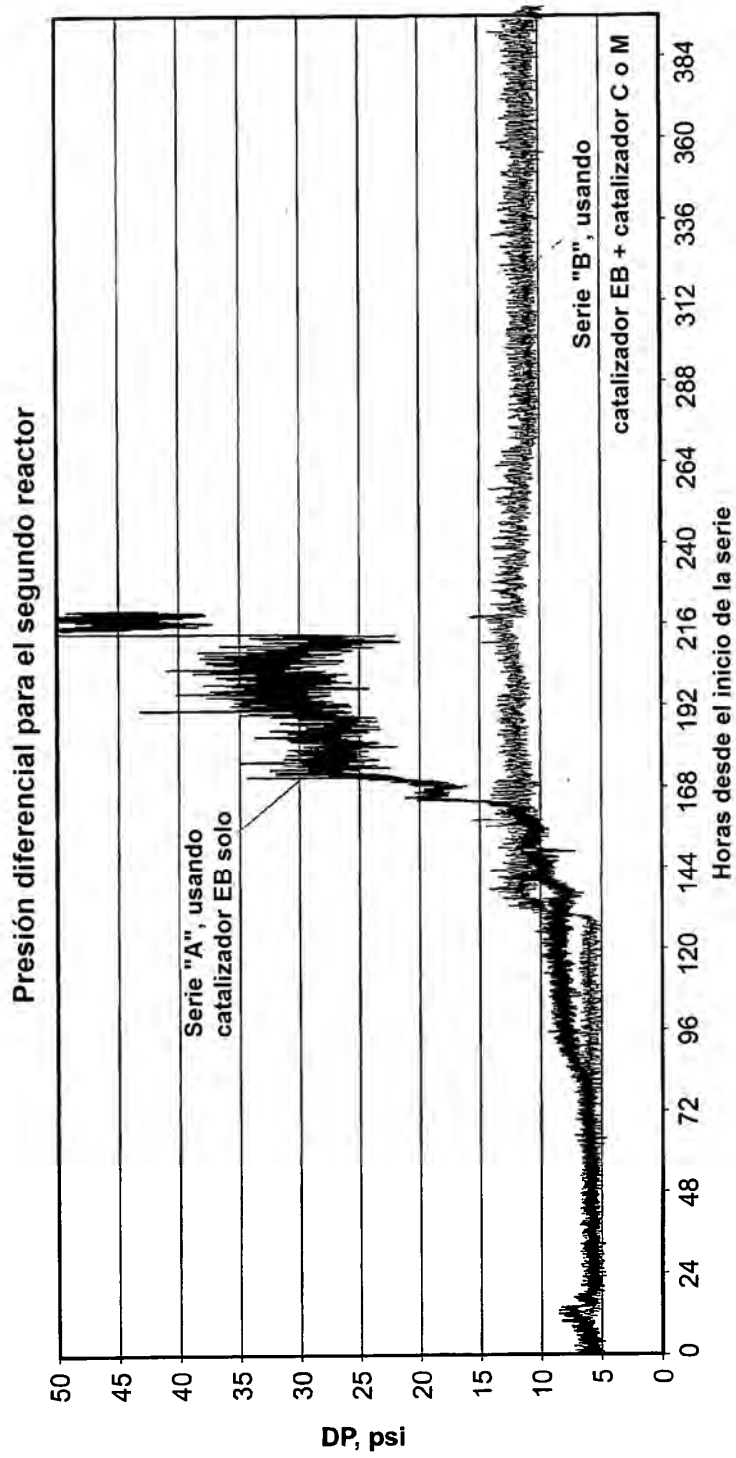


Fig. 14

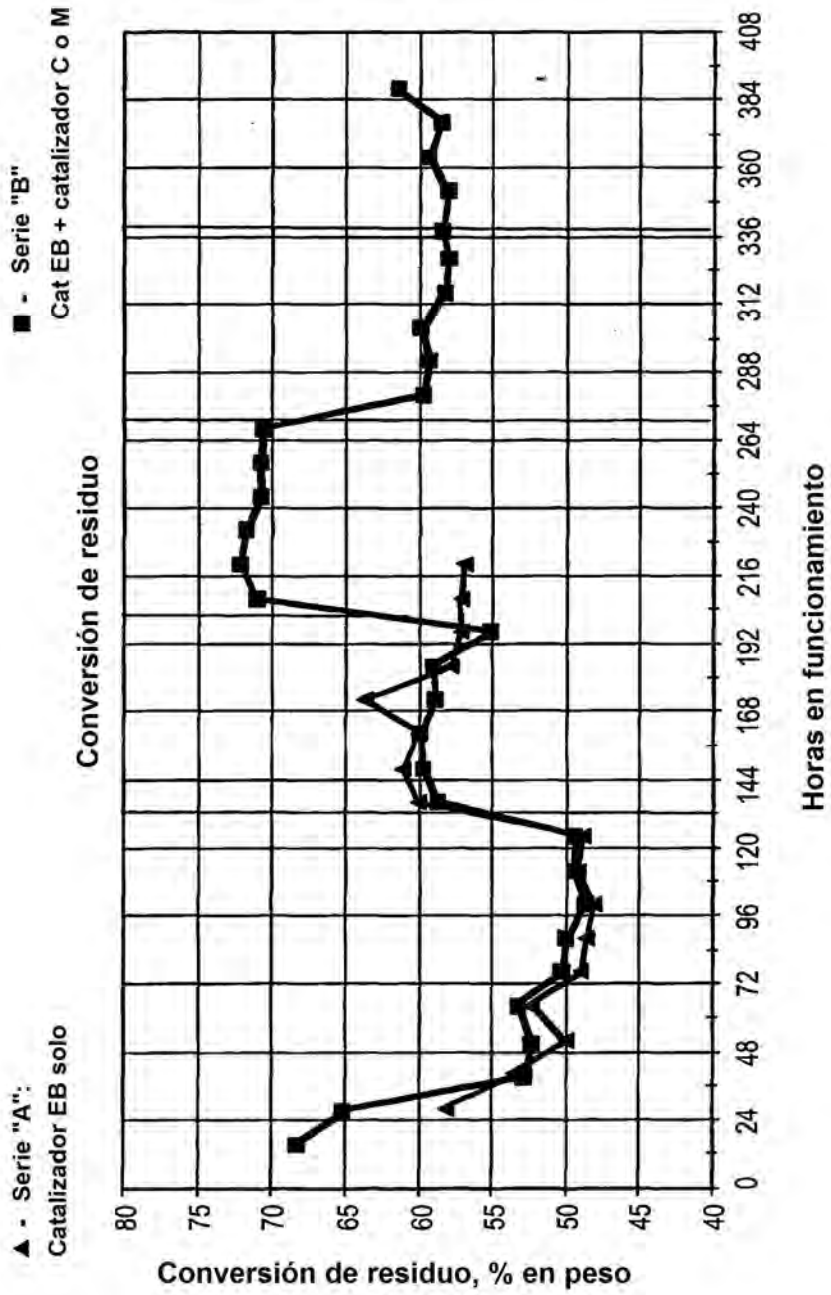


Fig. 15

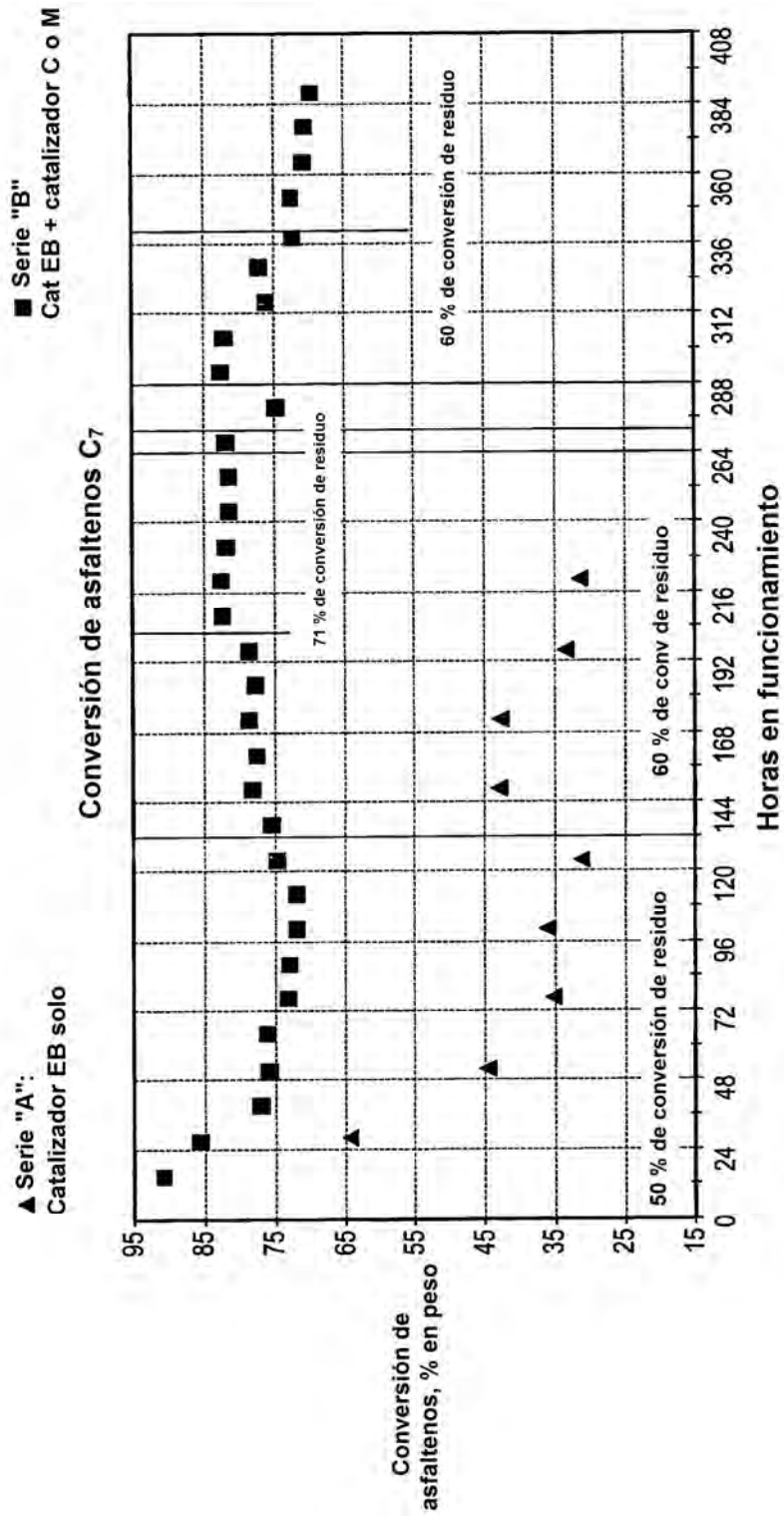


Fig. 16

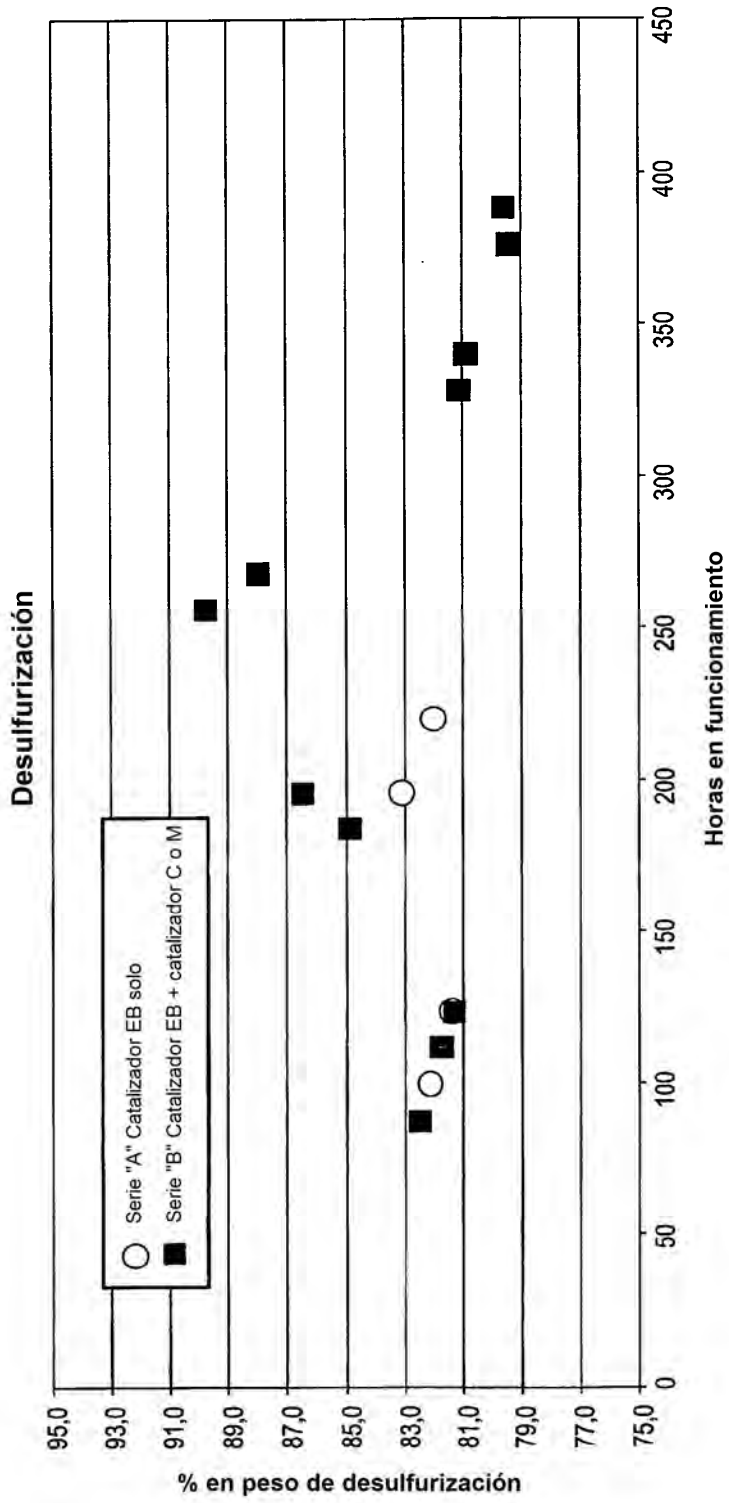


Fig. 17

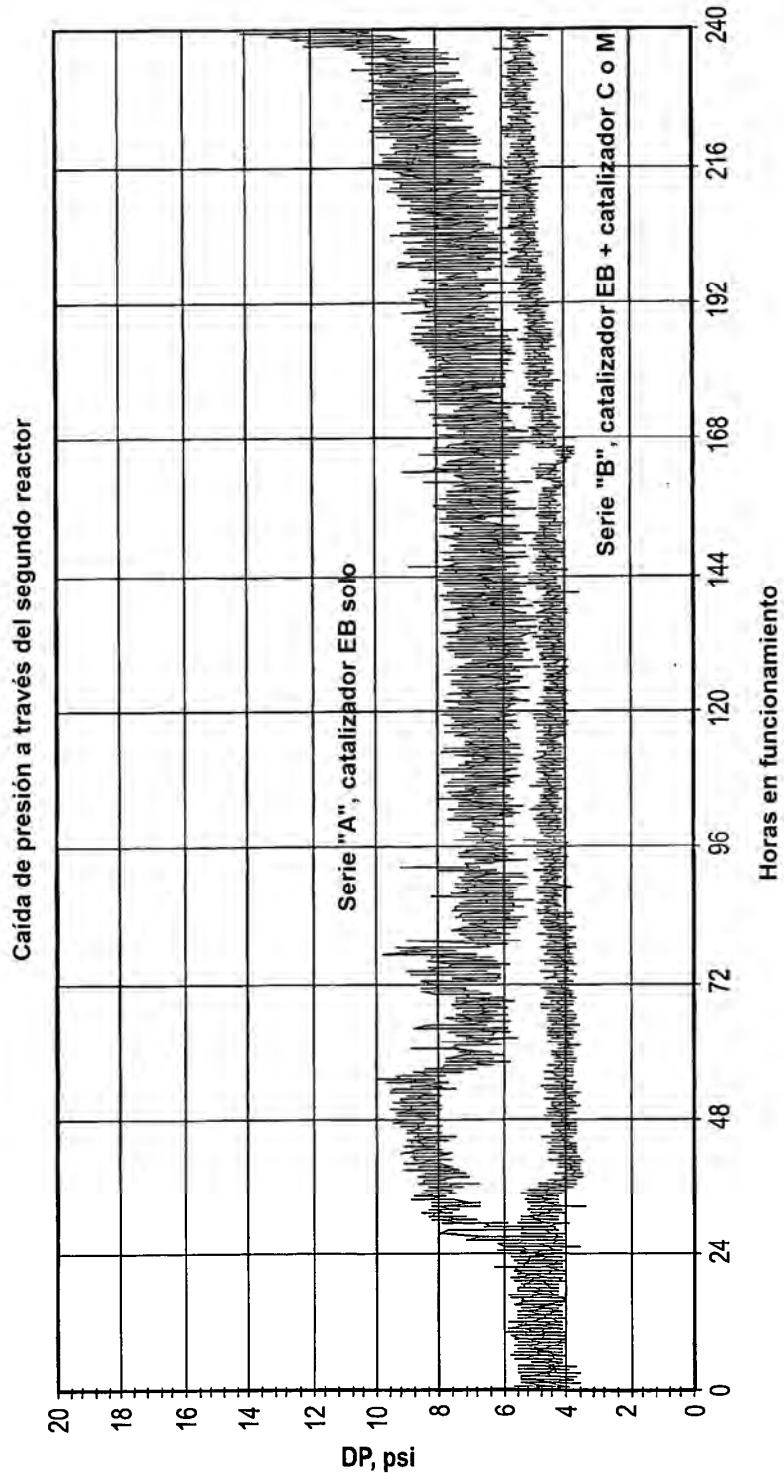


Fig. 18

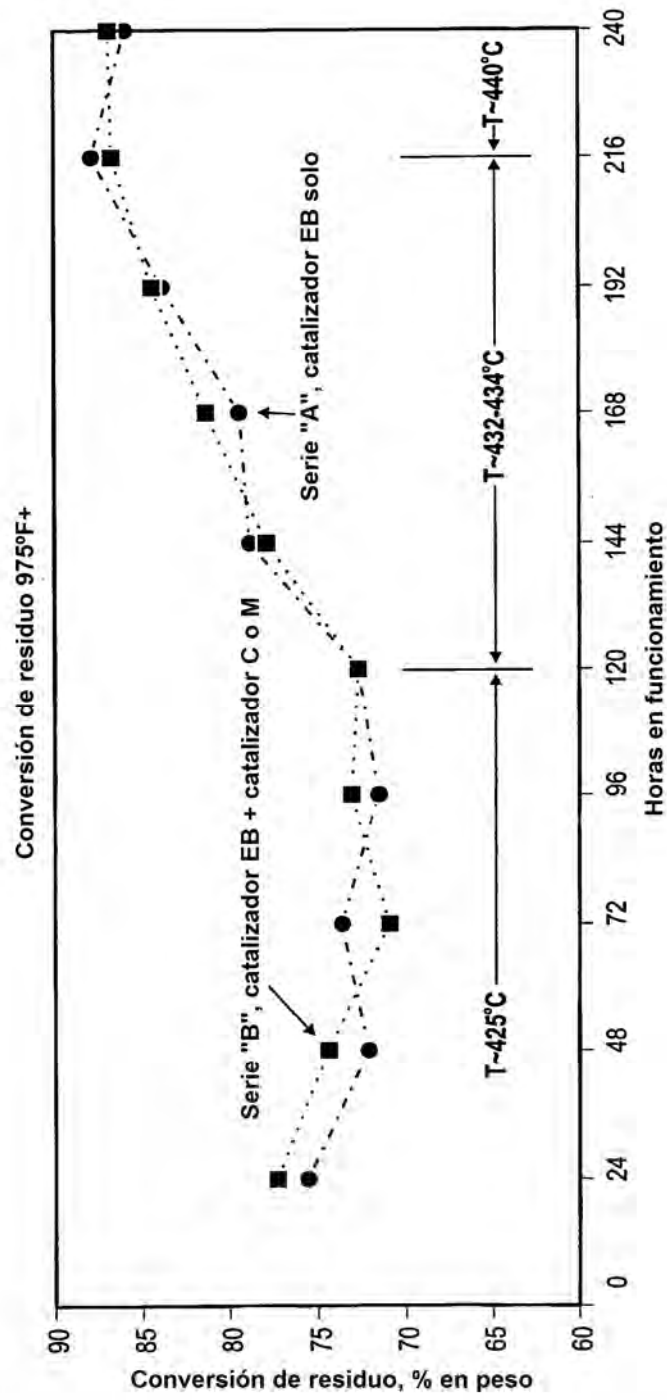


Fig. 19

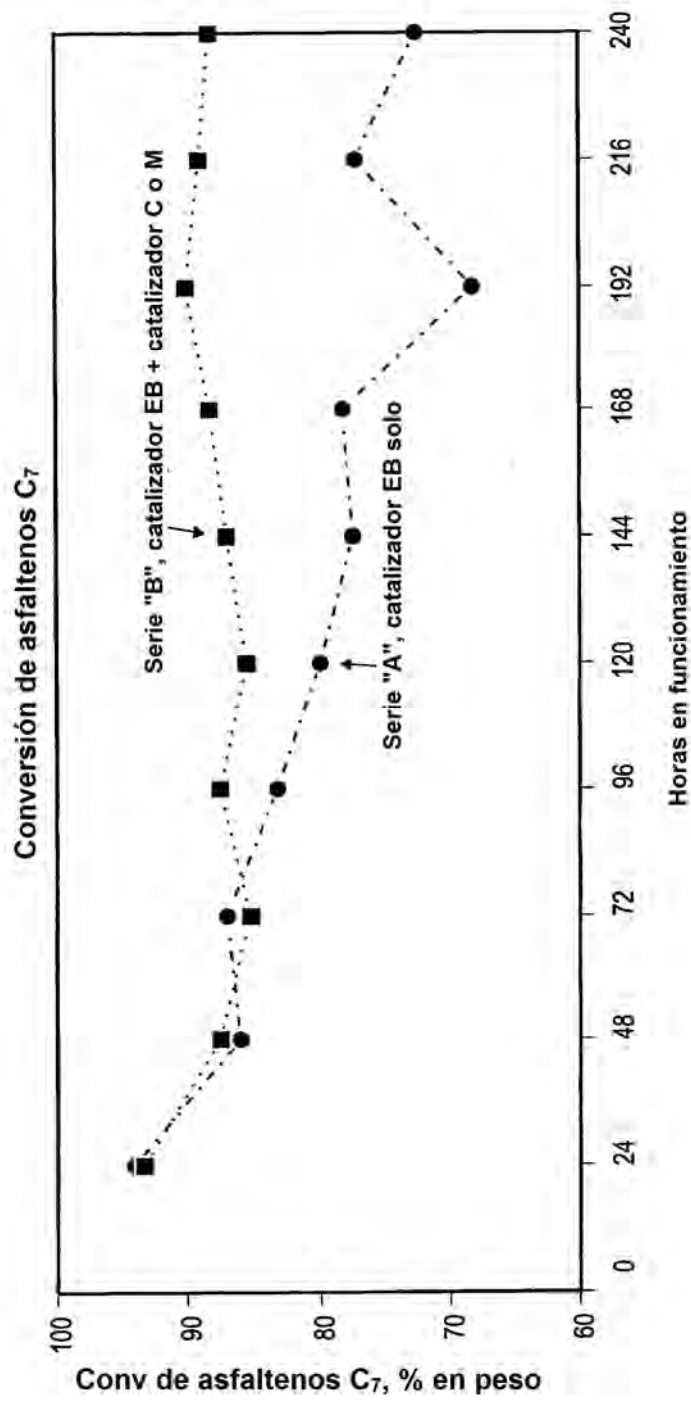


Fig. 20

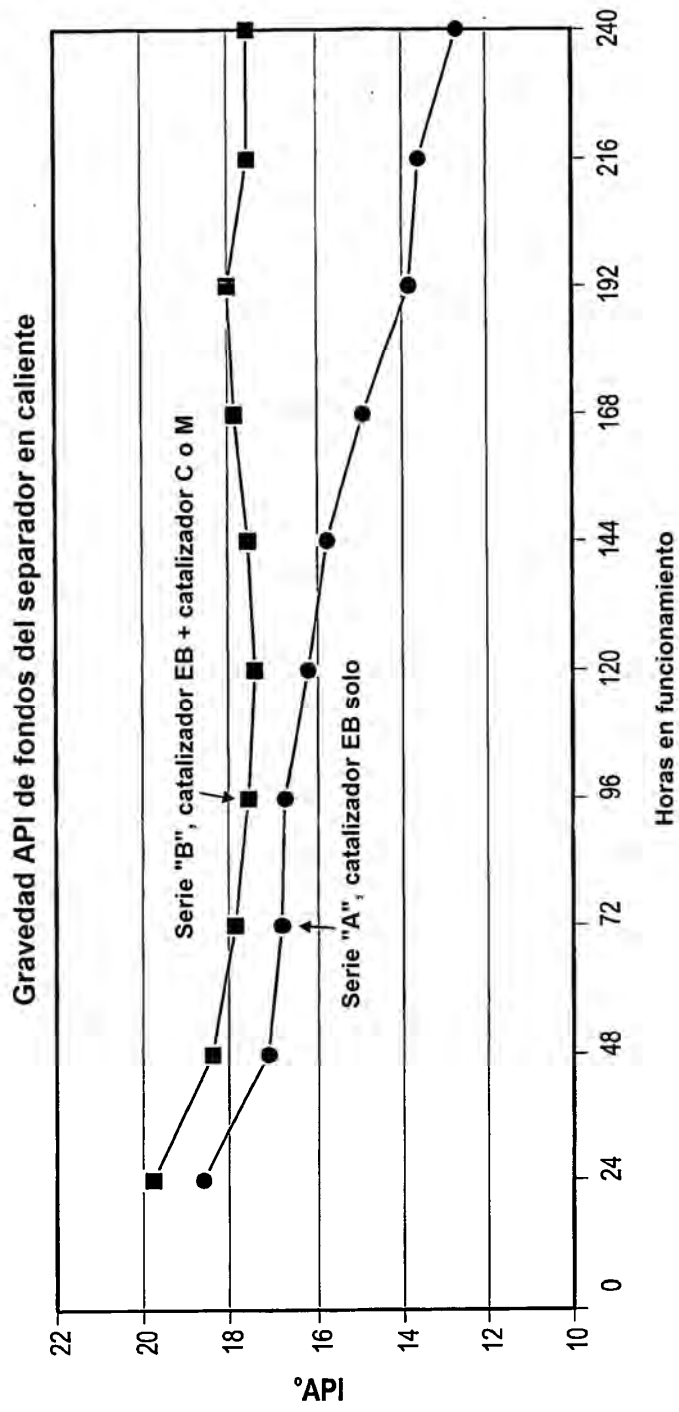


Fig. 21

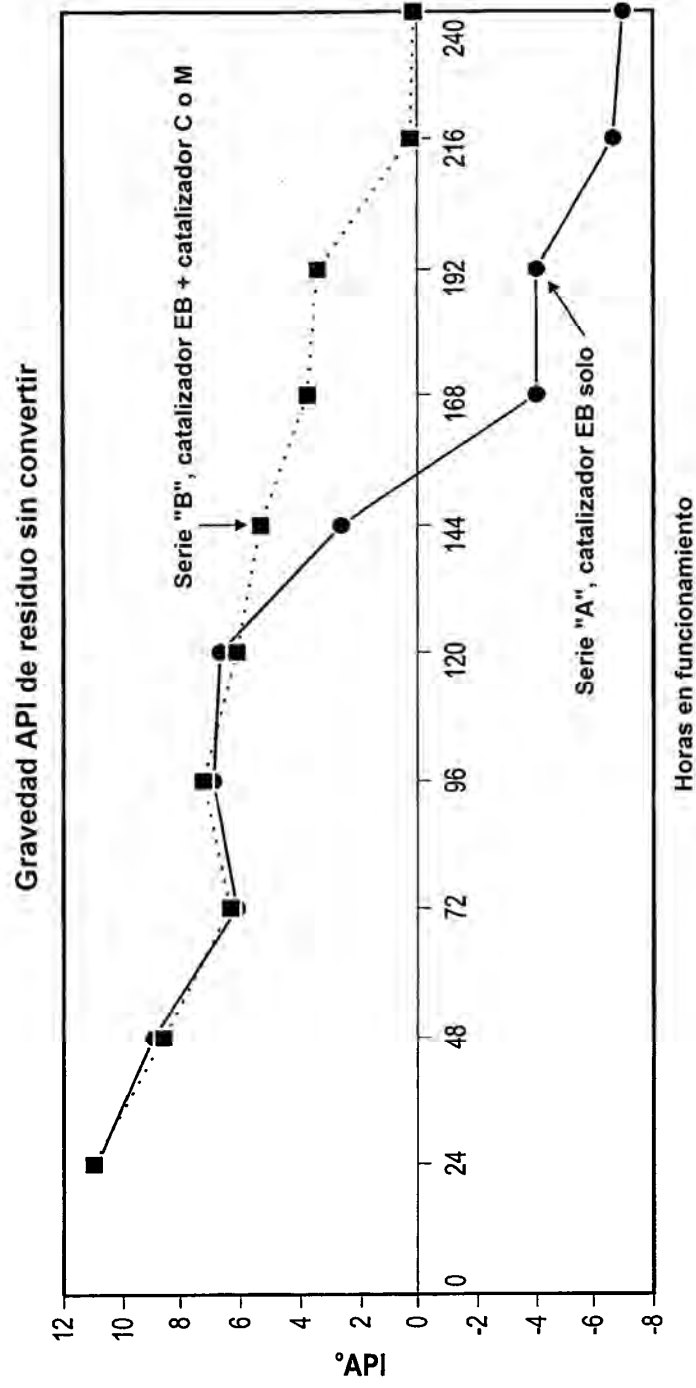


Fig. 22

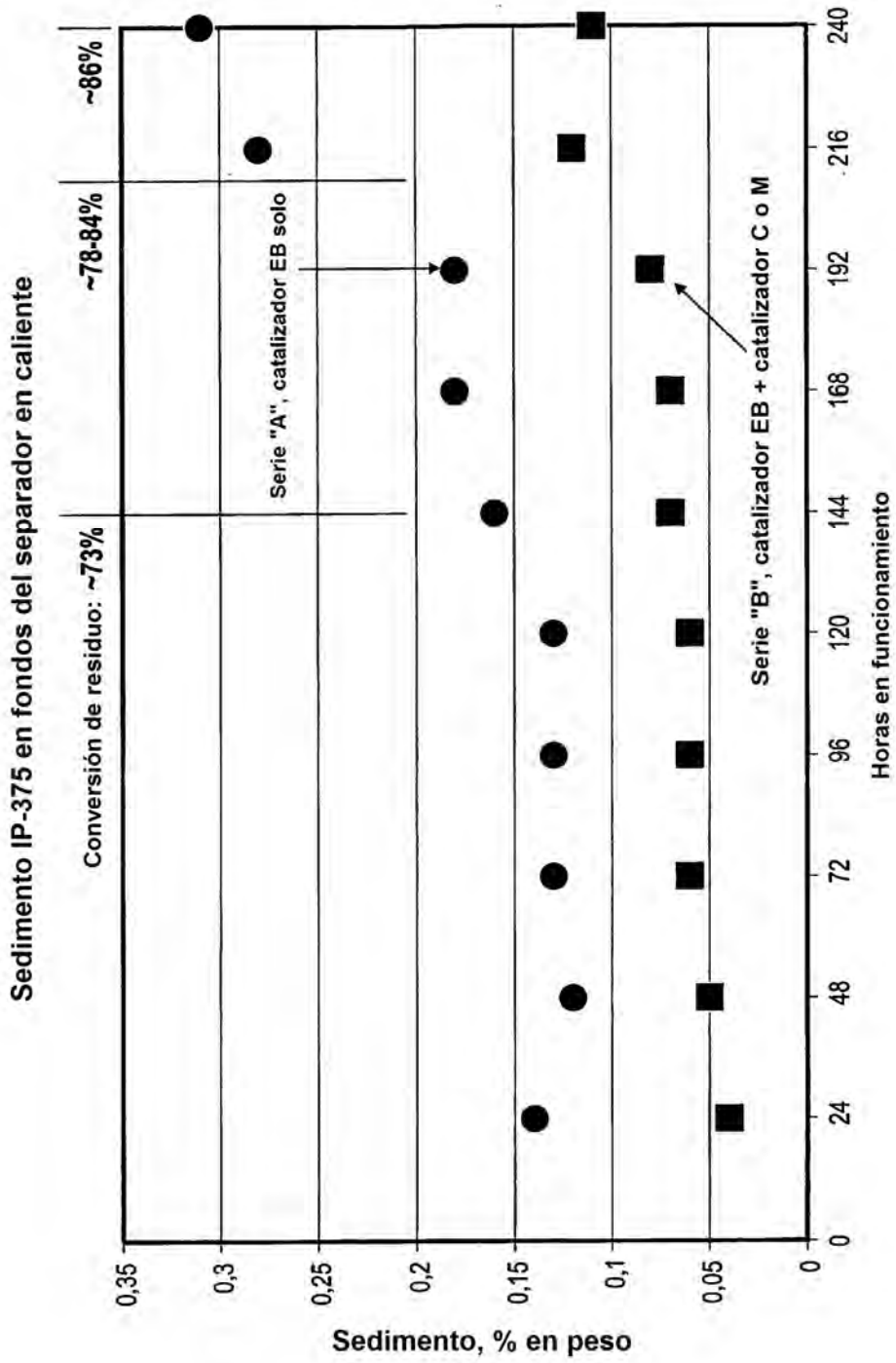


Fig. 23

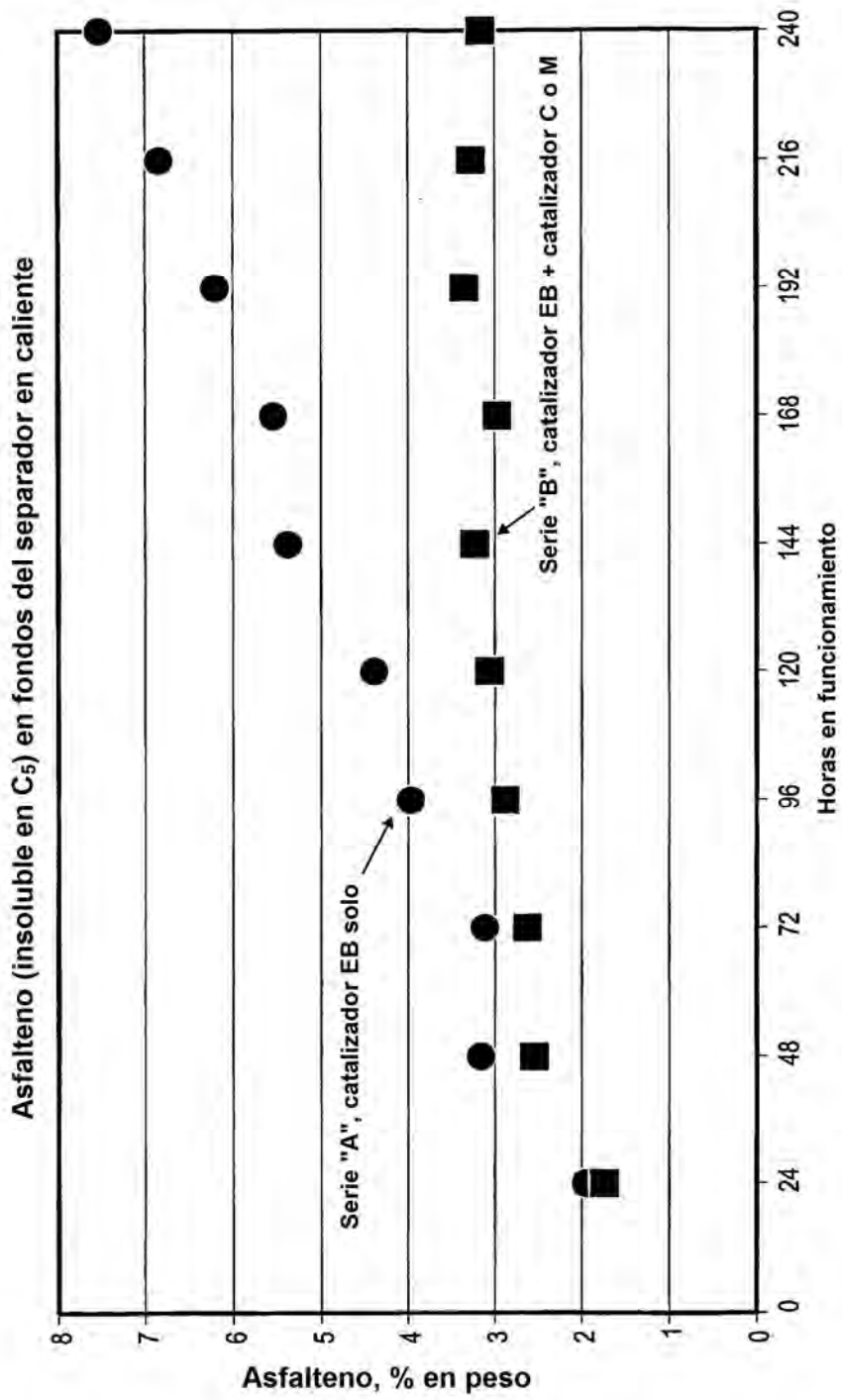


Fig. 24

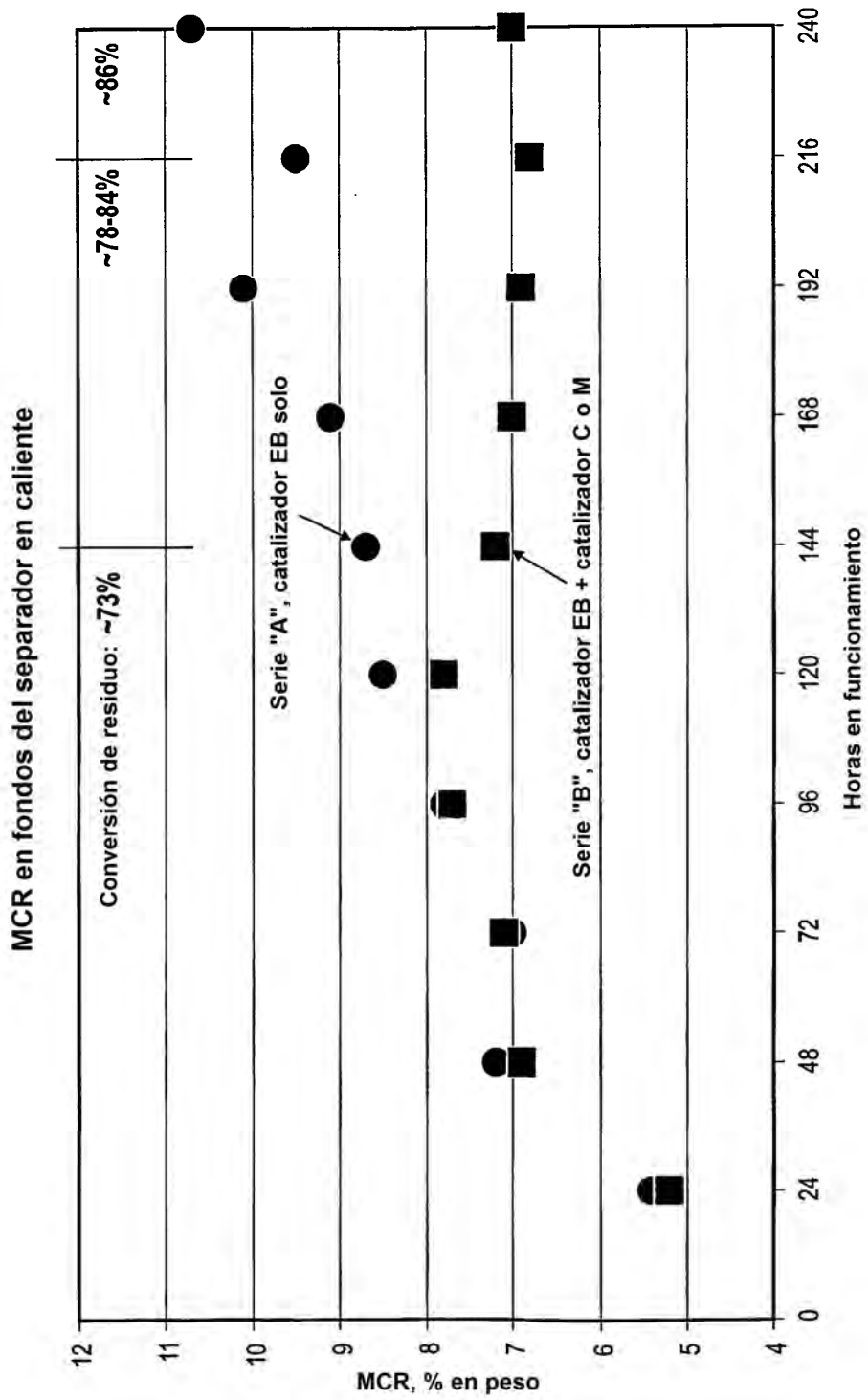


Fig. 25