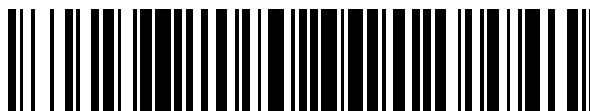


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 891**

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 05772351 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 1753846**

54 Título: **Métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición**

30 Prioridad:

28.04.2004 US 566335 P

28.04.2004 US 566268 P

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

10.10.2016

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 2 585 891 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

Métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición

1. El campo de la invención

5 La invención implica métodos y sistemas para el hidroprocesamiento de materias primas de aceite pesado que incluyen una cantidad significativa de asfaltenos y fracciones que hierven por encima de 524 °C (975 °F) para dar materiales de mayor calidad de punto de ebullición más bajo. La invención se refiere específicamente a métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición que emplean un catalizador coloidal o molecular y un catalizador soportado poroso, y métodos para mejorar un sistema de lecho en ebullición existente, de manera que sea más apto para mejorar materias primas de calidad más baja inhibiendo la formación de precursores de coque y sedimentación y/o prolongando la vida del catalizador soportado.

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 hidrocrackeo 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 hidrocrackeo catalítico comerciales existentes implican la rápida desactivación del catalizador y el alto costo 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.

50 Una causa importante de la incrustación del catalizador y del equipo es la formación no deseada de coque y sedimentación, 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 hidrocrackeo 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 asfalteno, 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 asfalteno que quedan atrapadas en los poros desactivan los sitios del catalizador en los poros bloqueados. De esta forma, moléculas de asfalteno más pequeñas pueden bloquear progresivamente todos los sitios del catalizador, desactivando completamente el catalizador.

Además, moléculas de asfalteno 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 asfalteno más grandes están libres para reaccionar con el asfalteno 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 asfaltenos 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 asfalteno 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 asfaltenos.

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, los sistemas de lecho en ebullición sufren asimismo la incapacidad de convertir proporcionalmente la fracción de asfaltenos al mismo nivel de conversión que el aceite pesado en conjunto. El resultado de la desproporcionada conversión es una formación progresiva de asfaltenos 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 poros del catalizador soportado poroso 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 asfalteno 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 asfaltenos. 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.

En vista de lo anterior, hay una necesidad continua de proporcionar sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorados y/o mejorar (es decir, modificar) los sistemas de lecho en ebullición existentes para vencer una o más de las deficiencias anteriores.

El documento US 5.372.705 desvela 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.

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.

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.

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.

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

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.

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".

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".

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

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 en lecho en ebullición según la reivindicación 17. Realizaciones adicionales de la invención se reivindican en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se refiere a métodos de hidroprocesamiento en lecho en ebullición y sistema para mejorar la calidad de una materia prima de aceite pesado que emplean tanto un catalizador soportado poroso como un catalizador coloidal o molecular. La invención también incluye métodos para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición existente aumentando o sustituyendo al menos una porción del catalizador soportado poroso con un catalizador coloidal o molecular. El catalizador coloidal o molecular vence al menos algunos de los problemas asociados al uso de catalizadores soportados porosos en mejorar las materias primas de aceite pesado. Éstos incluyen procesamiento más eficaz de moléculas de asfalteno, una reducción en la formación de precursores de coque y sedimento, reducción de la incrustación del equipo, aumento del nivel de conversión, permitiendo que el reactor procese un intervalo más ancho de materias primas de calidad más baja,

eliminación de zonas libres de catalizador en el reactor de lecho en ebullición y equipo de procesamiento aguas abajo, operación más larga entre las paradas de mantenimiento, y uso más eficaz del catalizador soportado si se usa en combinación con el catalizador coloidal o molecular. El reducir la frecuencia de parada y arranque del recipiente de proceso significa menos ciclos de presión y de temperatura del equipo de proceso, y aumenta significativamente la seguridad del proceso y prolonga la vida útil del caro equipo.

Los sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición convencionales normalmente incluyen uno o más reactores de lecho en ebullición que comprenden una cámara de reacción, un puerto en el fondo de la cámara de reacción a través del cual se introducen una materia prima de aceite pesado y gas hidrógeno presurizado, un puerto en la parte superior de la cámara de reacción a través del cual se introduce catalizador nuevo, una copa de recirculación y conducto en el centro de la cámara de reacción, una zona de catalizador expandido, una bomba de ebullición que hace circular el líquido del reactor hacia abajo a través de la copa de recirculación y conducto y hacia arriba a través de la zona de catalizador expandido, una primera zona libre de catalizador en el fondo del reactor (o plenum), una segunda zona libre de catalizador por encima de la zona de catalizador expandido, un puerto en la parte superior de la cámara de reacción a través del cual se extrae una materia prima mejorada de la segunda zona libre de catalizador, y un puerto en el fondo de la cámara de reacción a través del cual se extrae el catalizador gastado. La circulación de la materia prima de aceite pesado hacia arriba a través de la zona de catalizador expandido mantiene el catalizador soportado sólido en un estado expandido, o fluidizado. También ayuda a igualar la temperatura de la materia prima a través de la cámara de reacción.

Todas o sustancialmente todas las reacciones de mejora beneficiosas se producen dentro de la zona de catalizador expandido, ya que es el único sitio dentro del reactor de lecho en ebullición donde existen juntos la materia prima de aceite pesado, el hidrógeno y el catalizador soportado poroso. Las moléculas de aceite pesado dentro de la materia prima experimentan craqueo térmico dentro del reactor de lecho en ebullición para formar radicales libres de longitud de cadena reducida. Los radicales libres difunden dentro de los poros del catalizador soportado poroso donde los extremos de radicales libres reaccionan catalíticamente con hidrógeno, formando así hidrocarburos estables de peso molecular y punto de ebullición reducidos. Desafortunadamente, las moléculas de aceite pesado dentro de la materia prima pueden continuar experimentando reacciones de craqueo térmico en las zonas libres de catalizador para formar radicales libres que tienen la posibilidad de reaccionar con otros radicales libres para producir precursores de coque y sedimento dentro del reactor de lecho en ebullición y/o dentro del equipo de procesamiento aguas abajo. Asimismo, moléculas más grandes que son demasiado grandes como para difundir dentro de los poros del catalizador del lecho en ebullición.

Además, los asfaltenos y/u otras moléculas de aceite pesado que son demasiado grandes como para entrar en los poros del catalizador soportado pueden formar precursores de coque y sedimento incluso dentro de la zona de catalizador expandido, incrustando posiblemente y/o desactivando prematuramente el catalizador (por ejemplo, obstruyendo los poros del catalizador y/o aglomerando las partículas de catalizador soportado poroso juntas para formar bolas de catalizador). Los radicales libres de asfalto frecuentemente también dejan atrás metales traza tales como vanadio y níquel en los poros del catalizador, reduciendo gradualmente el diámetro de poro y previniendo el acceso adicional por otras moléculas de hidrocarburo o radicales. Por los motivos anteriores, es muy difícil mejorar las materias primas de aceite pesado ricas en asfaltenos (por ejemplo, fondos de la columna de vacío) usando sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición convencionales debido a que tienden a incrustarse y/o desactivar rápidamente tales sistemas.

La presente invención proporciona métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorados que procesan más eficazmente materias primas de calidad más baja de aceite pesado. Los métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición de la invención emplean un sistema de catalizador de hidroprocesamiento dual que comprende un catalizador coloidal o molecular y un catalizador soportado poroso. El catalizador coloidal o molecular y el catalizador soportado poroso pueden usarse juntos dentro de uno o más reactores de lecho en ebullición. Alternativamente, el catalizador coloidal o molecular puede usarse por separado dentro de uno o más reactores de fase en suspensión y luego junto con el catalizador soportado poroso dentro de uno o más reactores de lecho en ebullición. Uno o más separadores en caliente pueden disponerse en diversos puntos dentro del sistema con el fin de eliminar gases y líquidos volátiles de la fracción líquida no volátil, que entonces se procesa en uno o más reactores de hidroprocesamiento aguas abajo. Puede usarse un lecho protector para eliminar metales y otras impurezas y/o el catalizador coloidal o molecular antes del procesamiento adicional de la materia prima en productos útiles finales. Si se desea recircular un fracción de residuo pesado de nuevo a través del sistema de hidroprocesamiento, puede ser ventajoso dejar el catalizador coloidal o molecular dentro de la fracción residual. El catalizador coloidal o molecular generalmente no llega a desactivarse y puede usarse para catalizar reacciones de mejora beneficiosas dentro de la fracción residual recirculada sin que tenga que añadirse catalizador nuevo.

Según una realización, se forma un catalizador coloidal o molecular y/o una composición de precursor de catalizador bien dispersa se incorpora dentro de una materia prima de aceite pesado antes de introducir la materia prima dentro de al menos uno de un reactor de lecho en ebullición o de fase en suspensión. La composición de precursor de catalizador bien dispersa es capaz de formar el catalizador coloidal o molecular *in situ* en los calentadores de alimentación y/o dentro del reactor de lecho en ebullición o de fase en suspensión. Un beneficio del catalizador coloidal o molecular es que proporciona actividad catalítica, además del catalizador soportado poroso.

En el caso de materias primas de aceite pesado que incluyen asfaltenos, una porción significativa de las partículas o moléculas de tamaño coloidal del catalizador de hidroprocesamiento polar se asocian a las moléculas de asfalteno más hidrófilas. 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 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 soportado poroso y/o incrustarse en el sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición, 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.

Cuando se usa en combinación con un catalizador soportado poroso en un reactor de lecho en ebullición, el catalizador coloidal o molecular promueve reacciones de mejora catalítica en vez de reacciones perjudiciales entre los radicales libres de hidrocarburo dentro de lo que de otro modo constituiría las zonas libres de catalizador del reactor de lecho en ebullición y equipo de procesamiento aguas abajo. El catalizador coloidal o molecular también promueve reacciones de mejora beneficiosas que implican a asfaltenos u otras moléculas de hidrocarburo que son demasiado grandes como para difundir dentro de los poros del catalizador soportado poroso. Esto reduce o elimina la incidencia de incrustación del catalizador, tal como obstrucción de los poros del catalizador y/o formación de bolas de catalizador, y/o formación de precursores de coque y sedimento que de otro modo podrían incrustar el reactor de lecho en ebullición y el equipo aguas abajo.

Cuando el catalizador coloidal o molecular se usa en un reactor de fase en suspensión aguas arriba de un reactor de lecho en ebullición, las reacciones de mejora dentro del reactor de fase en suspensión reducen la cantidad de asfaltenos u otras moléculas de hidrocarburo más grandes que de otro modo no podrían entrar en los poros del catalizador soportado dentro del reactor de lecho en ebullición. De esta forma, el catalizador coloidal o molecular puede emplearse para mejorar preliminarmente una materia prima de aceite pesado de calidad más baja dentro de una materia prima de calidad más alta que comprende moléculas de hidrocarburo más pequeñas de menor peso molecular que pueden ser hidroprocesadas más eficazmente por el catalizador soportado poroso del reactor de lecho en ebullición. Esto reduce el incrustamiento del reactor de lecho en ebullición y el equipo aguas abajo y aumenta la vida útil del catalizador soportado poroso.

Los métodos y sistemas según la invención pueden emplear otro equipo de procesamiento según se desee aguas arriba y/o aguas abajo de uno o más reactores de lecho en ebullición. Ejemplos de otro equipo de procesamiento que puede incorporarse dentro de los sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición de la invención incluyen uno o más de una cámara de precalentamiento, tal como para causar que la composición de precursor de catalizador bien dispersa se descomponga y/o para causar que la materia prima de aceite pesado libere azufre que puede combinarse con el metal liberado de la composición de precursor de catalizador, un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho fijo, una columna de destilación atmosférica, una columna de destilación a vacío, un lavador, un sistema de lavado acuoso, y conductos y canales para transportar la materia prima de una localización en el sistema a otra.

El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de aceite pesado normalmente se forma *in situ* dentro de la materia prima de aceite pesado antes de, o tras introducir la materia prima en un reactor de lecho en ebullición y/o de fase en suspensión. 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 de la composición de 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.

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).

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.

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 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.

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 asfaltos 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 asfaltos. Este fenómeno es particularmente beneficioso en el caso de aceites pesados que tienen un contenido de asfaltos relativamente alto, que de otro modo son difíciles, si no imposibles, de mejorar usando técnicas de hidroprocesamiento convencionales debido a la tendencia de los asfaltos a desactivar catalizadores soportados porosos y depositar coque y sedimentos sobre o dentro del equipo de procesamiento. En el caso de sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición convencionales, el contenido de asfalto puede generalmente no superar el 10 % en volumen de la materia prima.

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.

El catalizador molecular o coloidal 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 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 de lecho en ebullición que utilizan un catalizador soportado poroso como único catalizador de hidroprocesamiento. Además, debido a que el catalizador molecular o coloidal se dispersa más libremente en toda la materia prima, que incluye estar íntimamente asociado a asfaltos, los niveles de conversión y el rendimiento aumentan significativamente o sustancialmente en comparación con sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición convencionales.

El catalizador molecular o coloidal 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 convencionales 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.

En otro aspecto de la invención, un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición existente puede mejorarse aumentando o sustituyendo al menos parcialmente el catalizador soportado con el catalizador molecular o coloidal descrito en el presente documento. Los sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición normalmente cuestan millones de dólares construirlos. En vez de dismantelar tales sistemas, o construir los sistemas de hidroprocesamiento completamente de nuevo a gran coste para acomodar materias primas de aceite pesado de baja calidad que son ricas en asfaltenos y/o fracciones de alto punto de ebullición (por ejemplo, superiores 975 °F), la presente invención proporciona un método para modificar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente de manera que pueda más eficazmente materias primas de aceite pesado de calidad más baja.

La modificación o mejora de un sistema de lecho en ebullición preexistente se lleva a cabo incorporando un catalizador coloidal o molecular y/o una composición de precursor de catalizador bien dispersa dentro de la materia prima de aceite pesado antes de introducir la materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición. La composición de precursor de catalizador bien dispersa es capaz de formar el catalizador coloidal o molecular *in situ* en los calentadores de alimentación y/o dentro del reactor de lecho en ebullición. Esto proporciona actividad catalítica dentro de lo que previamente constituyó las zonas libres de catalizador dentro del reactor de lecho en ebullición y equipo de procesamiento aguas abajo antes de la mejora según la invención. Esto promueve reacciones de mejora beneficiosas dentro de las anteriores zonas libres de catalizador en vez de reacciones perjudiciales entre radicales libres de hidrocarburo.

Según una realización de la invención, un sistema de reactor de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente se mejora incorporando un catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de aceite pesado mientras que se mantiene la misma cantidad de catalizador soportado poroso empleada previamente. Cabría esperar que la incorporación del catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de aceite pesado aumentara la vida del catalizador soportado poroso, reduciendo así la velocidad a la que el catalizador gastado soportado debe sustituirse. Esto tiene el efecto beneficioso de reducir el requisito de catalizador soportado poroso. Los sitios catalíticos más uniformemente distribuidos también aumentan el nivel de conversión, mientras que reducen o eliminan la tendencia de los radicales libres a reaccionar juntos para formar precursores de coque y sedimento.

Según otra realización de la invención, un sistema de reactor de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente se mejora incorporando un catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de aceite pesado mientras que se reduce la cantidad del catalizador soportado poroso dentro del reactor de lecho en ebullición. Debido al efecto catalítico aditivo del catalizador coloidal o molecular, generalmente se requerirá menos catalizador soportado poroso para mantener un nivel de conversión deseado. La cantidad de catalizador soportado poroso puede reducirse de una cantidad umbral inicial a una cantidad reducida final, tanto bruscamente como gradualmente con el tiempo. La cantidad de catalizador soportado poroso también puede reducirse gradualmente a una o más mesetas intermedias que se mantienen durante un periodo de tiempo deseado antes de alcanzar finalmente la cantidad reducida final.

Alternativamente, la cantidad de catalizador soportado poroso y/o catalizador coloidal o molecular puede reducirse o aumentarse periódicamente con el fin de mantener una relación óptima del catalizador coloidal o molecular con respecto al catalizador soportado poroso para un grado particular de materia prima de aceite pesado. Esto puede ser beneficioso en el caso en el que la calidad de la materia prima de aceite pesado fluctúe de vez en cuando. Esto permite alterar o ajustar el sistema de lecho en ebullición mejorado dependiendo de la constitución química de la materia prima que va a procesarse en cualquier momento dado.

En el caso en el que un sistema de hidroprocesamiento preexistente incluya más de un reactor de lecho en ebullición en secuencia, está dentro del alcance de la invención mejorar cada reactor de lecho en ebullición de la misma forma (por ejemplo, manteniendo un nivel constante del catalizador soportado poroso en cada reactor o reduciendo el catalizador soportado por la misma cantidad en cada reactor de lecho en ebullición). También está dentro del alcance de la invención utilizar o mantener cantidades variables de catalizador soportado poroso entre los diferentes reactores de lecho en ebullición. También está dentro del alcance de la invención eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular, otros metales y/o impurezas de la materia prima mejorada antes de introducirla dentro de un reactor de lecho en ebullición posterior aguas abajo, por ejemplo, por medio de un "lecho protector". Alternativamente, puede añadirse catalizador coloidal o molecular complementario a la materia prima mejorada y/o el (los) reactor(es) aguas abajo para compensar la posible eliminación de catalizador por el catalizador soportado poroso en el (los) reactor(es) aguas arriba.

También está dentro del alcance de la invención mejorar un reactor de lecho en ebullición preexistente eliminando el catalizador soportado poroso completamente y sustituyéndolo por el catalizador coloidal o molecular. En este caso, el reactor de lecho en ebullición "mejorado" dentro del sistema de lecho en ebullición ya no puede ser técnicamente un "reactor de lecho en ebullición", sino un "reactor de fase en suspensión". A modo de ejemplo y no limitación, un primer reactor de lecho en ebullición dentro de un sistema de hidroprocesamiento que incluye múltiples reactores de lecho en ebullición puede mejorarse eliminando el catalizador soportado poroso completamente, mientras que uno o más reactores de lecho en ebullición aguas abajo pueden todavía incluir al menos una porción de la cantidad original del catalizador soportado poroso empleada inicialmente. Alternativamente, o además, uno o más reactores de fase en suspensión nuevos que comprenden una materia prima de aceite pesado y un catalizador coloidal o molecular como fase líquida y gas hidrógeno como fase gaseosa pueden construirse aguas arriba con respecto a uno o más reactores de lecho en ebullición, que incluyen un reactor de lecho en ebullición que se ha convertido en un reactor de fase en suspensión.

Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorado según la invención puede incluir equipo de procesamiento y de manipulación aguas arriba y aguas abajo del uno o más reactores de lecho en ebullición según se necesite para dar un sistema de hidroprocesamiento deseado. Tal otro equipo de procesamiento y de manipulación puede incluir, por ejemplo, uno o más de una cámara de precalentamiento, tal como para causar que la composición de precursor de catalizador bien dispersa se descomponga y/o para causar que la materia prima de aceite pesado libere azufre que puede combinarse con el metal liberado de la composición de precursor de catalizador, un separador en caliente, un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho fijo, un lecho protector, una columna de destilación atmosférica, una columna de destilación a vacío, un lavador, un sistema de lavado acuoso, y conductos y canales para transportar la materia prima de una localización en el sistema a otra.

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.

25 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 asfalteno;

las Figuras 2A y 2B son diagramas esquemáticos que ilustran reactores de lecho en ebullición a modo de ejemplo que pueden incorporarse en sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorados según la invención;

la Figura 2C es un diagrama esquemático que ilustra un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición a modo de ejemplo que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición que pueden incorporarse en o mejorarse para dar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorado según la invención;

la Figura 3 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 molecular o coloidal disperso en su interior;

la Figura 4 ilustra esquemáticamente moléculas de catalizador o partículas de catalizador de tamaño coloidal asociadas a moléculas de asfalteno;

las Figuras 5A y 5B representan esquemáticamente vistas desde arriba y laterales de un cristal de disulfuro de molibdeno de aproximadamente 1 nm de tamaño;

la Figura 6 es un diagrama esquemático de un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición a modo de ejemplo según la invención que incluye un reactor de fase en suspensión, un reactor de lecho en ebullición y un separador en caliente;

las Figuras 7A-7C son diagramas de bloques que ilustran sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición a modo de ejemplo según la invención;

las Figuras 8A-8D son diagramas de flujo que ilustran métodos a modo de ejemplo para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente;

la Figura 9 es un gráfico que compara las conversiones de asfaltenos usando un catalizador coloidal o molecular frente a usar un catalizador soportado poroso;

la Figura 10 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;

- la Figura 11 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;
- 5 la Figura 12 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;
- la Figura 13 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;
- 10 la Figura 14 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;
- la Figura 15 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;
- 15 la Figura 16 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;
- 20 la Figura 17 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.
- la Figura 18 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.
- 25 la Figura 19 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.
- la Figura 20 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;
- 30 la Figura 21 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
- 35 la Figura 22 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

- 40 La presente invención se refiere a métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición para mejorar la calidad de una materia prima de aceite pesado. Tales métodos y sistemas emplean un sistema de catalizador dual que incluye un catalizador de hidroprocesamiento molecularmente o coloidalmente disperso y un catalizador soportado poroso. Los métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición de la invención procesan
- 45 más eficazmente moléculas de asfalteno, reducen o eliminan la formación de precursores de coque y sedimento, reducen la incrustación del equipo, aumentan el nivel de conversión, eliminan zonas libres de catalizador que de otro modo existirían en reactores de lecho en ebullición convencionales y equipo de procesamiento aguas abajo, y usan más eficazmente el catalizador soportado poroso.

La invención también se refiere a métodos para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente. Esto implica aumentar o sustituir al menos una porción del catalizador soportado poroso en el sistema de lecho en ebullición preexistente con un catalizador molecular o coloidal.

- 50 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.

5 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).

10 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).

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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 hidrodeshidrogenación y catalizadores diseñados principalmente para el hidrotratamiento. 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 pellas cilíndricas o sólidos esféricos.

40 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 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 hidrocrqueo" debe referirse a cualquier recipiente en el que el hidrocrqueo (es decir, reducción del intervalo de ebullición) de una materia prima en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrocrqueo es el fin primario. Los reactores de hidrocrqueo 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 hidrocrqueo 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 hidrocrqueo" debe referirse a una temperatura mínima requerida para efectuar el hidrocrqueo significativo de una materia prima de aceite pesado. En general, las temperaturas de hidrocrqueo 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 hidrocrqueo puede variar dependiendo de las propiedades y la constitución química de la materia prima de aceite pesado. La intensidad del hidrocrqueo 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 hidrocrqueo 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 hidrocrqueo 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 "asfaleno" 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 asfaleno más hidrófilas y menos hidrófobas que otros hidrocarburos en crudo. Una estructura de molécula de asfaleno 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 DE HIDROPROCESAMIENTO EN LECHO EN EBULLICIÓN Y SISTEMA

A. Reactores de lecho en ebullición y sistemas a modo de ejemplo

Las Figuras 2A y 2B representan esquemáticamente reactores de lecho en ebullición convencionales que se usan para procesar una materia prima de hidrocarburos y que pueden mejorarse según la invención. La Figura 2A representa esquemáticamente un reactor de lecho en ebullición 10 usado en el sistema de hidrocrqueo LC-Fining

desarrollado por C-E Lummus. El reactor de lecho en ebullición 10 incluye un puerto de entrada 12 en el fondo a través del cual se introducen una materia prima 14 y gas hidrógeno presurizado 16 y un puerto de salida 18 en la parte superior a través del cual se extrae una materia prima mejorada 20.

5 El reactor de lecho en ebullición 10 incluye adicionalmente una zona de catalizador expandido 22 que comprende un catalizador soportado poroso 24 que se mantiene en un estado expandido o fluidizado en contra de la fuerza de la gravedad por el movimiento ascendente de materia prima y gas (esquemáticamente representado como burbujas 25) a través del reactor de lecho en ebullición 10. El extremo inferior de la zona de catalizador expandido 22 se define por una placa de rejilla del distribuidor 26, que separa la zona de catalizador expandido 22 de una zona libre de catalizador soportado inferior 28 localizada entre el fondo del reactor de lecho en ebullición 10 y la placa de rejilla del distribuidor 26. La placa de rejilla del distribuidor 26 distribuye el gas hidrógeno y la materia prima incluso a través del reactor y previene que el catalizador soportado 24 caiga por la fuerza de la gravedad en la zona libre de catalizador soportado inferior 28. El extremo superior de la zona de catalizador expandido 22 es la altura a la que la fuerza de la gravedad hacia abajo empieza a ser igual o a superar a la fuerza de levantamiento de la materia prima que se mueve hacia arriba y el gas a través del reactor de lecho en ebullición 10 a medida que el catalizador soportado 24 alcanza un nivel dado de expansión o separación. Por encima de la zona de catalizador expandido 22 está una zona libre de catalizador soportado superior 30.

20 La materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición 10 se recircula continuamente desde la zona libre de catalizador soportado superior 30 hasta la zona libre de catalizador soportado inferior 28 del reactor de lecho en ebullición 10 por medio de un canal de recirculación 32 dispuesto en el centro del reactor de lecho en ebullición 10 en comunicación con una bomba de ebullición 34 dispuesta en el fondo del reactor de lecho en ebullición 10. En la parte superior del canal de recirculación 32 está una copa de recirculación en forma de embudo 36 a través de la que se extrae materia prima de la zona libre de catalizador soportado superior 30. La materia prima extraída hacia abajo a través del canal de recirculación 32 entra en la zona libre de catalizador inferior 28 y pasa a través de la placa de rejilla del distribuidor 26 y en la zona de catalizador expandido 22, en la que se mezcla con materia prima 25 14 y gas hidrógeno 16 que entra en el reactor de lecho en ebullición 10 a través del puerto de entrada 12. La materia prima combinada que circula continuamente hacia arriba a través del reactor de lecho en ebullición 10 mantiene ventajosamente el catalizador soportado 24 en un estado expandido o fluidizado dentro de la zona de catalizador expandido 22, minimiza la canalización, controla las velocidades de reacción y mantiene el calor liberado por las reacciones de hidrogenación exotérmica a un nivel seguro.

30 Se introduce catalizador soportado 24 nuevo en el reactor de lecho en ebullición 10, más específicamente la zona de catalizador expandido 22, a través de un tubo de entrada de catalizador 38 que pasa a través de la parte superior del reactor de lecho en ebullición 10 y directamente en la zona de catalizador expandido 22. El catalizador soportado 24 gastado se extrae de la zona de catalizador expandido 22 a través de un tubo de extracción de catalizador 40 que pasa de un extremo inferior de la zona de catalizador expandido 22 a través de tanto la placa de rejilla del distribuidor 26 como el fondo del reactor de lecho en ebullición 10. Se apreciará que el tubo de extracción de catalizador 40 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 24 se extrae del reactor de lecho en ebullición 10 como catalizador "gastado". Esto tiene el efecto de desperdiciar una cierta cantidad del catalizador soportado 24.

40 Finalmente, la materia prima mejorada 20 extraída del reactor de lecho en ebullición 10 se introduce en un separador en caliente 42. En el caso en el que la materia prima 14 contenga una cantidad significativa de asfaltenos (por ejemplo, aproximadamente el 10 % o más), el separador en caliente 42 puede necesitar ser operado a una temperatura sustancialmente más fría que la temperatura de hidrocraqueo en el reactor de lecho en ebullición 10 con el fin de reducir la tendencia de los radicales libres de asfaleno a formar e incrustar el separador en caliente 42 y aparato aguas abajo. En tales casos, se añade aceite de refrigeración 44 para enfriar la materia prima mejorada 20. 45 El separador en caliente 42 separa la fracción volátil 46, que se extrae de la parte superior del separador en caliente 42, de la fracción no volátil 48, que se extrae del fondo de separador en caliente 42. Se apreciará que el añadir el aceite de refrigeración 44 reduce la relación de la fracción volátil 46 con respecto a la fracción no volátil 48, reduciéndose así la eficiencia del proceso de separación en caliente.

50 La Figura 2B representa esquemáticamente un reactor de lecho en ebullición 110 usado en el sistema de hidrocraqueo H-Oil desarrollado por Hydrocarbon Research Incorporated, actualmente operado por Husky Oil en Alberta, Canadá, que es un ejemplo de un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición que puede mejorarse según la invención. El reactor de lecho en ebullición 110 incluye un puerto de entrada 112 a través del cual se introducen una materia prima de aceite pesado 114 y gas hidrógeno presurizado 116 y un puerto de salida 118 a través del cual se extrae materia prima mejorada 120. Una zona de catalizador expandido 122 que comprende un catalizador soportado poroso 124 está limitada por una placa de rejilla del distribuidor 126, que separa la zona de catalizador expandido 122 de una zona libre de catalizador inferior 128 entre el fondo del reactor 110 y la placa de rejilla del distribuidor 126, y un extremo superior 129, que define un límite aproximado entre la zona de catalizador expandido 122 y una zona libre de catalizador superior 130. Un límite 131 muestra el nivel aproximado de catalizador soportado 124 cuando no está en un estado expandido o fluidizado. 60

La materia prima se recircula continuamente dentro del reactor 110 por medio de un canal de recirculación 132 en comunicación con una bomba de ebullición 134 dispuesta fuera del reactor 110. La materia prima se extrae a través de una copa de recirculación en forma de embudo 136 de la zona libre de catalizador superior 130. La copa de recirculación 136 tiene forma de espiral, que ayuda a separar las burbujas de hidrógeno 125 de la materia prima 136 para prevenir la cavitación de la bomba de ebullición 134. La materia prima recirculada entre la zona libre de catalizador inferior 128, en la que se combina con la materia prima 116 y el gas hidrógeno 118, y la mezcla pasa a través de la placa de rejilla del distribuidor 126 y en la zona de catalizador expandido 122. Se introduce catalizador 124 nuevo en la zona de catalizador expandido 122 mediante un tubo de entrada de catalizador 136, y el catalizador gastado 124 se extrae de la zona de catalizador expandido 122 mediante un tubo de descarga de catalizador 140.

La principal diferencia entre el reactor de lecho en ebullición H-Oil 110 y el reactor de lecho en ebullición LC-Fining 10 es la localización de la bomba de ebullición. La bomba de ebullición 134 en el reactor H-Oil 110 se localiza externa a la cámara de reacción. La materia prima que se recircula se introduce mediante un puerto de recirculación 141 en el fondo del reactor 110. El puerto de recirculación 141 incluye una campana de burbujeo 143, que ayuda a distribuir uniformemente la materia prima a través de la zona libre de catalizador inferior 128. Se muestra que la materia prima mejorada 120 se envía a un separador en caliente 142, que separa la fracción volátil 146 de la fracción no volátil 148.

La Figura 2C representa esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición 200 convencional que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición. El sistema de hidroprocesamiento 200, que es una unidad de hidroprocesamiento LC-Fining, incluye tres reactores de lecho en ebullición 210 en serie para mejorar una materia prima 214. La materia prima 214 se introduce en el primer reactor de lecho en ebullición 210a junto con gas hidrógeno 216, ambos de los cuales pasan preliminarmente a través de calentadores respectivos. La materia prima mejorada 220a del primer reactor de lecho en ebullición 210a se introduce junto con gas hidrógeno 216 adicional dentro del segundo reactor de lecho en ebullición 210b. La materia prima mejorada 220b del segundo reactor de lecho en ebullición 210b se introduce junto con gas hidrógeno 216 adicional dentro del tercer reactor de lecho en ebullición 210c.

La materia prima mejorada 220c del tercer reactor de lecho en ebullición 210c se envía a un separador de temperatura alta 242a, que separa las fracciones volátiles y no volátiles. La fracción volátil 246a pasa entonces a través de un intercambiador de calor 250, que precalienta el gas hidrógeno 216 antes de ser introducido dentro del primer reactor de lecho en ebullición 210a. La fracción volátil 246a algo enfriada se envía a un separador de temperatura media 242b, que separa la fracción volátil 246b restante de una fracción líquida 248b resultante que se forma como resultado de la refrigeración. La fracción volátil 246b restante se envía aguas abajo a un separador de temperatura baja 246c para la separación adicional en una fracción gaseosa 252c y una fracción líquida desgasificada 248c.

La fracción líquida 248a del separador de temperatura alta 242a se envía junto con la fracción líquida 248b resultante del separador de temperatura media 242b a un separador de baja presión 242d, que separa gas rico en hidrógeno 252d de una fracción líquida desgasificada 248d, que entonces se mezcla con la fracción líquida desgasificada 248c del separador de temperatura baja 242c y se fracciona en productos. La fracción gaseosa 252c del separador de temperatura baja 242c se purifica en gas de escape, gas de purga y gas hidrógeno 216. El gas hidrógeno 216 se comprime, se mezcla con gas hidrógeno de relleno 216a, y tanto se pasa a través del intercambiador de calor 250 y se introduce dentro del primer reactor de lecho en ebullición 210a junto con la materia prima 216 como se introduce directamente dentro del segundo y tercer reactores de lecho en ebullición 210b y 210c.

B. Preparación y características del catalizador coloidal o molecular

Los métodos y sistemas inventivos para mejorar una materia prima de aceite pesado incluyen la etapa preliminar de, o sub-sistema para, preparar 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 3. Según una realización, 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 preparar una materia prima de aceite pesado para incluir un catalizador coloidal o molecular también forma parte de los métodos a modo de ejemplo para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente, como se trata más completamente más adelante.

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 a modo de ejemplo 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.

5 Ejemplos de diluyentes de hidrocarburo adecuados incluyen, pero no se limitan a, 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 aproximadamente 1:1, más preferentemente en un intervalo de 1:150 a 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).

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.

25 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.

30 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.

45 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.

55 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

60

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 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 hidrocrqueo dentro del reactor de hidrocrqueo, preferentemente 50 °C (90 °F) inferior a la temperatura de hidrocrqueo. 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 hidrocrqueo. Según otra realización, al menos una porción del catalizador coloidal o molecular se forma *in situ* dentro del propio reactor de hidrocrqueo. 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 hidrocrqueo previa a o después de introducir la materia prima de aceite pesado en un reactor de hidrocrqueo. La concentración inicial del metal de catalizador en el catalizador coloidal o molecular está preferentemente en un intervalo de 5 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 asfalteno. El asfalteno tiene una mayor afinidad por el catalizador coloidal o molecular ya que las moléculas de asfalteno 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 4 representa esquemáticamente moléculas de catalizador, o partículas coloidales "X" asociadas a, o en estrecha proximidad a, las moléculas de asfalteno.

Aunque la naturaleza altamente polar del compuesto de catalizador produce o permite que el catalizador coloidal o molecular se asocie a moléculas de asfalteno, 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 5A y 5B, que representan esquemáticamente un cristal de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico. La Figura 5A es una vista desde arriba, y la Figura 5B 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 4. 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.

C. Reactores de lecho en ebullición y sistemas que emplean el catalizador coloidal o molecular

La Figura 6 ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición 400 a modo de ejemplo según la invención. El sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición 400 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. Una materia prima de aceite pesado 406 se combina inicialmente y se acondiciona con una composición de precursor de catalizador 408 dentro de una mezcladora 410, preferentemente después de pre-mezclar primero la composición de precursor 408 con un diluyente como se trata anteriormente. La materia prima acondicionada de la mezcladora 410 se presuriza por una bomba 412, se pasa a través de un pre-calentador 413, y se alimenta continuamente o periódicamente en el reactor de fase en suspensión 402 junto con gas hidrógeno 414 a través de un puerto de entrada 418 localizado en o cerca del fondo del reactor de fase en suspensión 402. Un agitador 420 en el fondo del reactor de fase en suspensión 402 ayuda a dispersar más uniformemente el hidrógeno 414, representado esquemáticamente como burbujas de gas 422, dentro de la materia prima 406. Alternativamente o además del agitador 420, el reactor de fase en suspensión 402 puede incluir un canal de recirculación, bomba de recirculación y placa de rejilla del distribuidor (no mostrada) como en los reactores de lecho en ebullición convencionales para promover incluso más la dispersión de reactantes, catalizador y calor. El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima 406 se representa esquemáticamente como partículas de catalizador 424. Se apreciará que las burbujas de gas 422 y las partículas de catalizador 424 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 406 mejora catalíticamente en presencia de hidrógeno y catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión 402 para formar una materia prima mejorada 426, que se extrae continuamente junto con hidrógeno residual y del reactor de fase en suspensión 402 a través de un puerto de salida 428 localizado en o cerca de la parte superior del reactor de fase en suspensión 402. La materia prima mejorada 426 se presuriza opcionalmente por la bomba 432 y se introduce junto con hidrógeno 434 complementario dentro del 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, e hidrógeno. 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 cual se extrae una materia prima hidroprocesada 440 adicional.

El reactor de lecho en ebullición 430 incluye adicionalmente una zona de catalizador expandido 442 que comprende un catalizador soportado poroso 444. Una zona libre de catalizador soportado inferior 448 se localiza por debajo de la zona de catalizador expandido 442, y 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 a través de 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, 452, estando así disponible para promover las reacciones de mejora dentro de lo que constituyen las zonas libres de catalizador en los reactores de lecho en ebullición convencionales. La materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición 430 se recircula continuamente de la zona libre de catalizador soportado superior 450 a la zona libre de catalizador soportado inferior 448 por medio de un canal de recirculación 452 en comunicación con una bomba de ebullición 454. En la parte superior del canal de recirculación 452 está una copa de recirculación en forma de embudo 456 a través de la cual se extrae materia prima de la zona libre de catalizador soportado superior 450. La materia prima recirculada se combina con materia prima mejorada 426 nueva y gas hidrógeno 434 complementario.

Se introduce catalizador soportado 444 nuevo en el reactor de lecho en ebullición 430 a través de un tubo de entrada de catalizador 458, y el catalizador soportado 444 gastado se extrae a través de un tubo de extracción de catalizador 460. Mientras que el tubo de extracción de catalizador 460 es incapaz de diferenciar entre catalizador completamente gastado, catalizador parcialmente gastado, pero activo, y catalizador nuevo, 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, el canal de recirculación 452, como las zonas libres de catalizador soportado inferior y superior 448, 450. El taponamiento de los radicales libres fuera del catalizador soportado 444 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 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. Según una realización, el separador en caliente 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. La fracción no volátil 407 todavía contiene catalizador coloidal o molecular residual, representado esquemáticamente como partículas de catalizador 424", y gas hidrógeno residual, representado esquemáticamente como burbujas 422", disperso en su interior. Como resultado, las reacciones de hidrogenación beneficiosas entre radicales libres de hidrocarburo 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. Por tanto, no hay necesidad de añadir aceite de refrigeración a la materia prima hidroprocesada adicional 440 para prevenir la incrustación del separador en caliente 404.

Las Figuras 7A-7C ilustran adicionalmente sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición a modo de ejemplo según la invención, que incluyen sistemas mejorados de sistemas de lecho en ebullición preexistentes. La Figura 7A es un diagrama de bloques que ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento 500 a modo de ejemplo que incluye un reactor de lecho en ebullición 502 y que se diferencia de un sistema de lecho en ebullición convencional por mezclar una composición de precursor de catalizador 504 con una materia prima de aceite pesado 506 antes de introducir la materia prima 506 dentro del reactor de lecho en ebullición 502 y aparato 508 aguas abajo. El aparato 508 aguas abajo puede comprender uno o más reactores de lecho en ebullición adicionales, otros reactores de hidrocrackeo o de hidroprocesamiento, separadores en caliente, columnas de destilación, un lecho protector, y similares.

La materia prima de aceite pesado 506 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 de crudo, fondos de columnas atmosféricas, fondos de columnas de vacío, alquitrán de hulla, carbón licuado y otras fracciones residuales. Según una realización, la materia prima de aceite pesado 506 incluye 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). 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 tioéter 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).

La composición de precursor de catalizador 504 se mezcla íntimamente con la materia prima 506 antes de introducir la materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición 502. Según una realización, la composición de precursor de catalizador puede pre-mezclarse con una corriente de hidrocarburos diluyentes (no mostrada) para formar una mezcla de precursor diluida que entonces se mezcla con la materia prima de aceite pesado 506. El catalizador coloidal o molecular puede generarse antes de introducir la materia prima 506 dentro del reactor de lecho en ebullición 502 y/o generarse *in situ* dentro del reactor de lecho en ebullición 502. De esta forma, el reactor de lecho en ebullición 502 dentro de sistema de hidroprocesamiento 500 emplea un catalizador coloidal o molecular, que proporciona los beneficios descritos anteriormente (por ejemplo, promueve reacciones de mejora beneficiosas que implican a asfaltenos u otras moléculas de hidrocarburo grandes que son demasiado grandes como para difundir dentro de los poros de un catalizador soportado poroso y proporciona un catalizador de hidroprocesamiento dentro de lo que de otro modo constituiría zonas libres de catalizador inherentes en un reactor de lecho en ebullición y aparato 508 aguas abajo).

La Figura 7B es un diagrama de bloques que ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición 600 a modo de ejemplo que incluye un reactor de fase en suspensión 610 aguas arriba de un reactor de lecho en ebullición 602 y aparato 608 aguas abajo. El reactor de fase en suspensión 610 puede comprender un reactor de lecho en ebullición que operaba previamente que se ha convertido en un reactor de fase en suspensión, o puede comprender un reactor recientemente construido dentro del sistema de hidroprocesamiento 600. La composición de precursor de catalizador 604 se mezcla íntimamente con la materia prima de aceite pesado 606 antes de introducir la materia prima 606 en el reactor de fase en suspensión 610. El reactor de fase en suspensión 610 da una materia prima mejorada, que a partir de aquí se introduce dentro del reactor de lecho en ebullición 602, tanto directamente como después del procesamiento adicional (por ejemplo, uno o más reactores de fase en suspensión adicionales, uno o más separadores en caliente y/o uno o más reactores de lecho en ebullición aguas arriba del reactor de lecho en ebullición 602). El sistema de hidroprocesamiento 600 puede incluir además el aparato 608 aguas abajo según se desee para completar el sistema (por ejemplo, uno o más de un lecho protector, reactor de hidrotatamiento de lecho fijo, separador en caliente y similares).

La Figura 7C es un diagrama de bloques que ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición 700 a modo de ejemplo que incluye un reactor de fase en suspensión 710 aguas arriba de un reactor de lecho en ebullición 702 y un lecho protector 712 aguas abajo del reactor de lecho en ebullición 702. La composición de precursor de catalizador 704 se mezcla íntimamente con la materia prima de aceite pesado 706 antes de introducir la materia prima 706 en el reactor de fase en suspensión 710. El reactor de fase en suspensión 710 da una materia prima mejorada, que a partir de aquí se introduce dentro del reactor de lecho en ebullición 702 para el hidrocrqueo y/o hidrotatamiento adicionales. El material mejorado adicional del reactor de lecho en ebullición 702 se envía al lecho protector 712, que comprende ventajosamente un reactor de lecho fijo que incluye un catalizador que está especialmente diseñado para eliminar impurezas objetivo (por ejemplo, uno o más de impurezas metálicas tales como níquel y vanadio y al menos una porción del catalizador coloidal o molecular). El sistema de hidroprocesamiento 700 puede incluir además el aparato 708 aguas abajo según se desee para completar el sistema.

Cualquiera de los sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición a modo de ejemplo anteriores, además de otros, que pueden hacerse por aquellos expertos en la materia basándose en las enseñanzas desveladas en el presente documento, puede comprender equipo completamente nuevo (por ejemplo, una "operación de campo verde"), o pueden integrar uno o más componentes de los sistemas de hidroprocesamiento preexistentes. Está dentro del alcance de la invención mejorar un reactor de lecho en ebullición o sistema de hidroprocesamiento preexistente para dar un sistema de hidroprocesamiento según la invención.

D. Métodos para mejorar un reactor de lecho en ebullición o sistema existente

Las Figuras 8A-8D muestran diagramas de bloques que ilustran esquemáticamente métodos a modo de ejemplo para mejorar los reactores de lecho en ebullición y sistemas preexistentes según la invención. La Figura 8A es un diagrama de bloques de un método 800 a modo de ejemplo para mejorar un reactor de lecho en ebullición preexistente. La etapa primera o acto implica operar un reactor de lecho en ebullición preexistente usando un catalizador en lecho en ebullición soportado poroso. Tales catalizadores normalmente tienen un tamaño de, 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), e incluyen un material de soporte inerte poroso y sitios activos de catalizador metálico dispuestos dentro de los poros del material de soporte. Como se trata anteriormente, las moléculas de materia prima de aceite pesado, más particularmente los radicales libres de hidrocarburo generados por el craqueo térmico, deben difundir dentro de los poros del catalizador. Como resultado, moléculas más grandes tales como asfaltenos que son demasiado grandes como para entrar en los poros no

pueden ser eficazmente hidroprocesadas usando el catalizador soportado poroso. Además, radicales libres de hidrocarburo de cualquier tamaño dentro de las zonas libres de catalizador del reactor de lecho en ebullición no pueden hidroprocesarse debido a que no están en contacto con el catalizador soportado poroso, ni pueden moléculas fuera de los poros del catalizador soportado poroso.

5 Según una realización de la invención, el reactor de lecho en ebullición se mejora inicialmente operando el reactor usando un catalizador coloidal o molecular, además del catalizador soportado poroso. El catalizador coloidal o molecular puede generarse dentro de una materia prima de aceite pesado antes de introducir la materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición, o la materia prima puede contener una composición de precursor de catalizador bien disperso que forma el catalizador coloidal o molecular *in situ* dentro del reactor de lecho en ebullición. Métodos a modo de ejemplo para preparar el catalizador coloidal o molecular dentro de una materia prima se describen más completamente anteriormente.

15 La operación del reactor de lecho en ebullición usando el catalizador coloidal o molecular ayuda inmediatamente a compensar al menos dos deficiencias inherentes en el reactor de lecho en ebullición antes de la mejora según la invención. Primero, el catalizador coloidal o molecular seguirá dentro de la materia prima de aceite pesado a medida que pase dentro de lo que eran previamente las zonas libres de catalizador del reactor de lecho en ebullición. Como resultado, el catalizador coloidal o molecular permite reacciones de mejora beneficiosas de la materia prima a través de la cámara de reacción entera, que incluye lo que previamente constituyó las zonas libres de catalizador (por ejemplo, los radicales libres de hidrocarburo formados en cualquier parte en la cámara de reacción como resultado de craqueo térmico pueden hidroprocesarse y taponarse con hidrógeno en cualquier parte en la cámara de reacción, además de dentro del equipo de procesamiento aguas abajo, tal como separadores en caliente. Segundo, los asfaltenos y otras moléculas de hidrocarburo que son demasiado grandes como para entrar en los poros del catalizador soportado pueden ser hidroprocesadas por el catalizador coloidal o molecular, tanto dentro de la zona de catalizador expandido como lo que previamente constituyó las zonas libres de catalizador antes de la mejora. El resultado es el aumento de la conversión de la materia prima y la disminución del incrustamiento del equipo.

25 Tanto antes, pero normalmente después, de empezar a operar el reactor de lecho en ebullición usando el catalizador coloidal o molecular, la concentración de catalizador soportado poroso dentro del reactor de lecho en ebullición puede ajustarse a un nivel deseado. En algunos casos puede desearse simplemente mantener la concentración de catalizador soportado al mismo nivel que antes, mejorando el reactor de lecho en ebullición y operando el reactor a una mayor conversión o usando una materia prima de calidad más baja. Sin embargo, debido a que el efecto catalítico del catalizador coloidal o molecular es aditivo al del catalizador soportado, puede ser posible en muchos casos reducir la concentración del catalizador soportado poroso. La concentración de catalizador soportado puede reducirse desde un nivel inicial hasta un nivel reducido de una vez, o puede hacerse gradualmente en las etapas. En algunos casos puede ser posible o deseable eliminar el catalizador soportado completamente, que convertiría el reactor de lecho en ebullición en un reactor de fase en suspensión.

35 También está dentro del alcance de la invención variar la concentración del catalizador soportado y/o el catalizador coloidal o molecular con el fin de optimizar el hidroprocesamiento de diferentes materias primas de calidad variable. De esta forma, la relación precisa de catalizador soportado y catalizador coloidal o molecular puede ajustarse a una materia prima de aceite pesado particular. Por ejemplo, para materias primas que incluyen concentraciones relativamente altas de asfaltenos, puede ser ventajoso aumentar la relación de catalizador coloidal o molecular con respecto al catalizador soportado. En cambio, para materias primas que incluyen una concentración relativamente baja de asfaltenos, puede ser ventajoso reducir la relación de catalizador coloidal o molecular con respecto a catalizador soportado.

45 La Figura 8B es un diagrama de bloques de un método 802 a modo de ejemplo para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición. Debe entenderse que la operación y mejora de un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8B no es mutuamente excluyente de la operación y mejora de un reactor de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8A. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición usando un catalizador soportado poroso dentro de cada reactor.

50 Según una realización de la invención, el sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejora inicialmente operando uno o más de los reactores de lecho en ebullición usando un catalizador coloidal o molecular, además del catalizador soportado poroso. La operación de uno o más reactores de lecho en ebullición usando el catalizador coloidal o molecular permite reacciones de mejora beneficiosas de la materia prima a través de la cámara de reacción entera del uno o más reactores de lecho en ebullición, que incluye lo que previamente constituyó las zonas libres de catalizador, y permite el hidroprocesamiento de asfaltenos y otras moléculas de hidrocarburo demasiado grandes como para entrar en los poros del catalizador soportado. El resultado es el aumento de la conversión de la materia prima y la disminución de la incrustación del sistema.

60 Tanto antes como después de empezar a operar uno o más reactores de lecho en ebullición usando el catalizador coloidal o molecular, la concentración de catalizador soportado poroso dentro de uno o más reactores de lecho en ebullición puede ajustarse a un nivel deseado. La concentración de catalizador soportado en todos los reactores de

lecho en ebullición puede mantenerse a sus niveles iniciales o pueden todas ajustarse a un nivel más bajo deseado, tanto simultáneamente como secuencialmente. Alternativamente, la concentración del catalizador soportado y/o el catalizador coloidal o molecular puede variar de reactor a reactor para explicar diferencias en la calidad de la materia prima que se introduce en cada reactor de lecho en ebullición. Está dentro del alcance de la invención eliminar el catalizador soportado completamente dentro del uno o más reactores de lecho en ebullición, mientras que se mantiene al menos algo del catalizador soportado dentro de uno o varios de otros reactores de lecho en ebullición. Según una realización, el último reactor de lecho en ebullición en una serie puede incluir un catalizador poroso diseñado para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular de la materia prima mejorada.

La Figura 8C es un diagrama de bloques de un método 804 a modo de ejemplo para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente que comprende al menos un reactor de lecho en ebullición. Debe entenderse que la operación y mejora de al menos un reactor de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8C no es mutuamente excluyente de la operación y mejora de un reactor de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8A u operación y mejora de un sistema de hidroprocesamiento que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8B. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente que comprende al menos un reactor de lecho en ebullición usando un catalizador soportado poroso.

Según una realización de la invención, el sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejora inicialmente empezando a operar uno o más reactores de fase en suspensión aguas arriba del al menos un reactor de lecho en ebullición usando un catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión. La operación de uno o más reactores de fase en suspensión usando el catalizador coloidal o molecular permite reacciones de mejora beneficiosas de la materia prima antes de introducir la materia prima mejorada dentro del al menos un reactor de lecho en ebullición. Debido a esto, la materia prima mejorada introducida dentro del reactor de lecho en ebullición será de mayor calidad en comparación con la calidad de la materia prima antes de la mejora. Por ejemplo, la materia prima mejorada del reactor de fase en suspensión tiene un punto de ebullición promedio más bajo y contiene menos asfaltenos y otras moléculas más grandes que de otro modo podrían tender a incrustar al menos un reactor de lecho en ebullición.

Además, la materia prima mejorada del reactor de fase en suspensión que se introduce en el (los) reactor(es) de lecho en ebullición contiene el catalizador coloidal o molecular, que adicionalmente mejorará la reacción de hidroprocesamiento en el reactor de lecho en ebullición por los motivos dados anteriormente. Como antes, está dentro del alcance de la invención mantener la concentración inicial de catalizador soportado. Alternativamente, la concentración del catalizador soportado puede reducirse o alterarse dependiendo de la calidad de la materia prima o una conversión deseada.

En una variación del método ilustrado en la Figura 8C, un lecho protector puede añadirse después del último lecho en ebullición con el fin de eliminar el catalizador molecular o coloidal y/u otros metales que puedan quedar en el material hidroprocesado producido por el sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorado. Además del lecho protector, puede instalarse un reactor de hidrot ratamiento de lecho fijo después del lecho protector.

La Figura 8D es un diagrama de bloques de un método 806 a modo de ejemplo para mejorar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente que comprende al menos un reactor de lecho en ebullición de un modo que está expresamente diseñado para prolongar la vida del catalizador soportado dentro del lecho en ebullición. Debe entenderse que la operación y mejora del al menos un reactor de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8D no es mutuamente excluyente de la operación y mejora de un reactor de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8A, un sistema de hidroprocesamiento que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8B, o al menos un reactor de lecho en ebullición como se ilustra en la Figura 8C. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición preexistente que comprende al menos un reactor de lecho en ebullición usando un catalizador soportado poroso.

Como en el ejemplo inmediatamente precedente, el sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejora inicialmente empezando a operar uno o más reactores de fase en suspensión aguas arriba del (de los) reactor(es) de lecho en ebullición usando un catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión. Después de mejorar la materia prima en el uno o más reactores de fase en suspensión, y opcionalmente uno o más reactores de lecho en ebullición aguas arriba del reactor de lecho en ebullición en cuestión, la materia prima mejorada se procesa para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular, además de cualquier impureza metálica, antes de introducir la materia prima dentro del reactor de lecho en ebullición en cuestión. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, pasando la materia prima mejorada a través de un reactor que incluye un catalizador poroso que se diseña para eliminar impurezas metálicas de una materia prima. El reactor que contiene el catalizador poroso para eliminar las impurezas metálicas puede ser un reactor de lecho fijo (por ejemplo, un lecho protector) o puede ser un lecho en ebullición que contiene el catalizador anteriormente mencionado. La materia prima purificada se alimenta entonces dentro de y se hidroprocesa usando el reactor de lecho en ebullición en cuestión.

Los métodos y sistemas de hidroprocesamiento en lecho en ebullición mejorados 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, mientras que los sistemas de lecho en ebullición 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 en lecho en ebullición mejorados mantienen preferentemente niveles de conversión similares para tanto la fracción de asfaltenos como la materia prima de aceite pesado global.

III. ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

Los siguientes 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.

10 Ejemplo 1

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 10 (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 9.

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 9.

Según el gráfico de la Figura 9, 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.

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.

15 Ejemplo 2

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 10 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

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 asfalteno 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 10, 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 11-14. 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 10. 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 ppm 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 10, 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 11. Como se muestra en la Figura 11, 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 12 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 12, 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 13 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 14 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.

5 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.

10 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.

20 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

30 Se realizó una prueba usando la planta piloto descrita en la Figura 10, excepto que el primer y segundo reactores operaron en un sistema de hidroprocesamiento en 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.

40 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.

45 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.

50 El segundo reactor mostrado en la Figura 10 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 hidroprocesamiento 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 hidrocraqueo.

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 hidrocraqueados 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.

- 5 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 hidrocraqueado 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:

10

Tabla III**Concentración**

| Metal | (partes por millón en peso (WPPM)) |
|--------------|---|
| Níquel | 94 |
| Vanadio | 260 |
| Molibdeno | 134 |

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 |

15

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 hidrotreatmento de lecho fijo aguas abajo usado para la desulfurización y desnitrificación. 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 hidrotreatmento 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 hidrotreatmento aguas abajo por asfaltenos y/o metales encontrados en la materia prima.

20

25

30 **Ejemplo 6**

35

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 10, 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'.

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 hidropcesamiento adicional. El material mejorado adicional del 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.

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 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 15-22. 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 puede convertirse a la misma velocidad que el material residual global.

El gráfico mostrado en la Figura 15 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 16 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 mostrado en la Figura 15 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 17 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 asfalteno 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 entre los niveles de conversión de asfalteno 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 18 representa la gravedad API de los fondos del separador en caliente para las Series "A" y "B". El gráfico representado en la Figura 19 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 asfalteno 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 gravedad API mostrada en las Figuras 18 y 19. 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.

5 El gráfico mostrado en la Figura 20 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 21 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. 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 por sí mismo.

10 El gráfico en la Figura 22 representa el porcentaje en peso de residuo de microcarbono (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".

15 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:

20

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:

preparar una materia prima de aceite pesado que comprende una cantidad sustancial de hidrocarburos líquidos 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:

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;

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

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; y

calentamiento o mantenimiento de la materia prima de aceite pesado a una temperatura de hidrocrqueo dentro de un reactor de lecho en ebullición, comprendiendo el reactor de lecho en ebullición:

una fase líquida que comprende hidrocarburos líquidos y el catalizador coloidal o molecular;

una fase sólida que comprende un catalizador soportado poroso dentro de un lecho de catalizador expandido;

una fase gaseosa que comprende hidrógeno; y

zonas libres de catalizador soportado por encima y por debajo del lecho de catalizador expandido que carecen del catalizador soportado poroso,

operando el reactor de lecho en ebullición a las condiciones de hidrocrqueo con el fin de producir el craqueo térmico de la materia prima de aceite pesado y la formación de radicales libres de hidrocarburo, catalizando el catalizador coloidal o molecular reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburo para dar un material hidroprocesado y reducir o eliminar la formación de precursores de coque y sedimento dentro del reactor de lecho en ebullición.

2. Un método como se define en la reivindicación 1, comprendiendo la materia prima de aceite pesado al menos 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 en la materia prima de hidrocarburo, promoviendo el catalizador coloidal o molecular asociado a los asfaltenos en la materia prima de hidrocarburo reacciones entre radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno dentro del reactor de lecho en ebullición, reduciendo o eliminando las reacciones entre los radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno la formación de precursores de coque y sedimento.

3. Un método como se define en la reivindicación 1 o 2, 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.

4. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el diluyente de aceite de hidrocarburos y la composición de precursor de catalizador mezclados a temperatura de 50 °C a 200 °C, tal como 75 °C a 150 °C, siendo la mezcla de precursor diluida y la materia prima de aceite pesado mezcladas a una temperatura de 50 °C a 300 °C, tal como 75 °C a 250 °C, y siendo la materia prima acondicionada calentada a una temperatura de 350 °C a 440 °C, tal como 375 °C a 420 °C.

5. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, siendo el diluyente de aceite de hidrocarburos y la composición de precursor de catalizador mezclada durante un periodo de tiempo de 5 segundos a 10 minutos, y siendo la mezcla de precursor diluida y la materia prima de aceite pesado mezclada durante un periodo de tiempo de 5 segundos a 10 minutos.

6. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, teniendo el metal de catalizador en el catalizador coloidal o molecular inicialmente una concentración 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 en (d).
- 5 7. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador coloidal o molecular comprende disulfuro de molibdeno.
8. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además ajustar la concentración del catalizador soportado poroso dentro del reactor de lecho en ebullición.
- 10 9. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además empezar a operar un reactor de fase en suspensión aguas arriba de al menos un reactor de lecho en ebullición, comprendiendo el reactor de fase en suspensión la materia prima de aceite pesado y el catalizador coloidal o molecular como una fase líquida y el gas hidrógeno como una fase gaseosa.
10. Un método como se define en la reivindicación 9, comprendiendo el reactor de fase en suspensión un nuevo reactor que se construye aguas arriba del reactor de lecho en ebullición.
- 15 11. Un método como se define en la reivindicación 9 o 10, comprendiendo el reactor de fase en suspensión un canal de recirculación, bomba de recirculación y una placa de rejilla del distribuidor.
12. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además introducir el material hidroprocesado dentro de un reactor de lecho protector con el fin de eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular e impurezas metálicas de la materia prima hidroprocesada y así formar un material limpio.
- 20 13. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además introducir catalizador coloidal o molecular complementario dentro de una materia prima mejorada eliminada de un reactor de lecho en ebullición aguas arriba antes de introducir la materia prima mejorada dentro de un reactor de lecho en ebullición aguas abajo.
- 25 14. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, logrando el método al menos el 50 % de conversión de la materia prima de aceite pesado, que incluye al menos el 50 % de conversión de cualquier asfalteno contenido en su interior.
15. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, logrando el método al menos el 65 % de conversión de la materia prima de aceite pesado, que incluye al menos el 65 % de conversión de cualquier asfalteno contenido en su interior.
- 30 16. Un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, logrando el método al menos el 80 % de conversión de la materia prima de aceite pesado, que incluye al menos el 80 % de conversión de cualquier asfalteno contenido en su interior.
17. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición, que comprende:
- 35 una materia prima de aceite pesado que comprende una cantidad sustancial de hidrocarburos líquidos 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 de aceite pesado;
- 40 una pre-mezcladora configurada para pre-mezclar una composición de precursor de catalizador 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 con un diluyente de aceite de hidrocarburos que comprende al menos uno de gasoil de vacío, aceite de decantación, aceite de ciclo, o gasoil ligero a una temperatura de 25 °C a 250 °C durante un periodo de tiempo de 1 segundo a 20 minutos para formar una mezcla de precursor diluida; y
- 45 una mezcladora de acondicionamiento configurada para mezclar la mezcla de precursor diluida con la materia prima de aceite pesado a una temperatura de 50 °C a 300 °C durante un periodo de tiempo de 1 segundo a 20 minutos para formar una materia prima acondicionada;
- 50 un aparato de calentamiento 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; y

al menos un reactor de lecho en ebullición configurado para operar a las condiciones de hidrocrqueo con el fin de producir el craqueo térmico de hidrocarburos en la materia prima de aceite pesado y la formación de radicales libres de hidrocarburo y que comprende:

- 5 un lecho de catalizador expandido que comprende una fase sólida que incluye un catalizador soportado poroso como fase sólida;
- zonas libres de catalizador soportado por encima y por debajo del lecho de catalizador expandido que carecen de catalizador soportado poroso;
- 10 una fase de hidrocarburo líquido dispuesta dentro del lecho de catalizador expandido y las zonas libres de catalizador soportado que comprenden la materia prima de aceite pesado y el catalizador coloidal o molecular disperso en su interior; y
- una fase gaseosa que comprende hidrógeno,
- 15 y, cuando el reactor de lecho en ebullición opera a las condiciones de hidrocrqueo, el catalizador coloidal o molecular es capaz de catalizar reacciones entre el hidrógeno y los radicales libres de hidrocarburo para dar un material mejorado y reducir o eliminar la formación de precursores de coque y sedimento dentro del reactor de lecho en ebullición.
18. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 17, estando el aparato de calentamiento configurado para calentar la materia prima acondicionada a una temperatura de 350 °C a 440 °C, tal como 375 °C a 420 °C, con el fin de formar el catalizador coloidal o molecular.
- 20 19. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 17 o 18, comprendiendo la materia prima de aceite pesado al menos 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 en la materia prima de hidrocarburo, siendo el catalizador coloidal o molecular capaz de promover las reacciones entre radicales libres de hidrocarburo formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno dentro del reactor de lecho en ebullición con el fin de reducir o eliminar la formación de precursores de coque y sedimento.
- 25 20. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que el catalizador coloidal o molecular comprende disulfuro de molibdeno.
- 30 21. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, que comprende además un reactor de fase en suspensión aguas arriba del al menos un reactor de lecho en ebullición, comprendiendo el reactor de fase en suspensión la materia prima de aceite pesado y el catalizador coloidal o molecular como una fase líquida y el gas hidrógeno como una fase gaseosa.
22. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 21, comprendiendo el reactor de fase en suspensión un canal de recirculación, bomba de recirculación y una placa de rejilla del distribuidor.
- 35 23. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, que comprende además un reactor de lecho protector dispuesto aguas abajo del al menos un reactor de lecho en ebullición y configurado para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular e impurezas metálicas de una materia prima mejorada producida por el al menos un reactor de lecho en ebullición y así formar un material limpio.
- 40 24. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 23, que comprende además un separador en caliente configurado para separar gas y una fracción líquida volátil de una fracción líquida no volátil del material limpio producido por el lecho protector.
25. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 23 o 24, que comprende además uno o más reactores de lecho fijo de hidrotatamiento configurados para recibir e hidrotatar el material limpio del lecho protector.
- 45 26. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 25, que comprende:
- uno o más reactores de fase en suspensión que comprenden la materia prima de aceite pesado y el catalizador coloidal o molecular disperso en su interior como una fase líquida y predominantemente gas hidrógeno como una fase gaseosa; y
- 50 uno o más reactores de lecho en ebullición que reciben una materia prima mejorada del uno o más reactores de fase en suspensión, comprendiendo cada uno una fase de hidrocarburo líquido, un lecho expandido de un catalizador soportado poroso como fase sólida, y gas hidrógeno como fase gaseosa.

27. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 26, que comprende además un reactor de lecho protector configurado para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular e impurezas metálicas de una materia prima mejorada producida por al menos un reactor de fase en suspensión o reactor de lecho en ebullición de manera que así formen un material limpio.

5 28. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 27, estando el reactor de lecho protector dispuesto aguas abajo del uno o más reactores de lecho en ebullición.

29. Un sistema de hidroprocesamiento en lecho en ebullición como se define en la reivindicación 27 o 28, que comprende además uno o más reactores de lecho fijo de hidrotratamiento configurados para recibir e hidrotratar el material limpio del lecho protector.

10

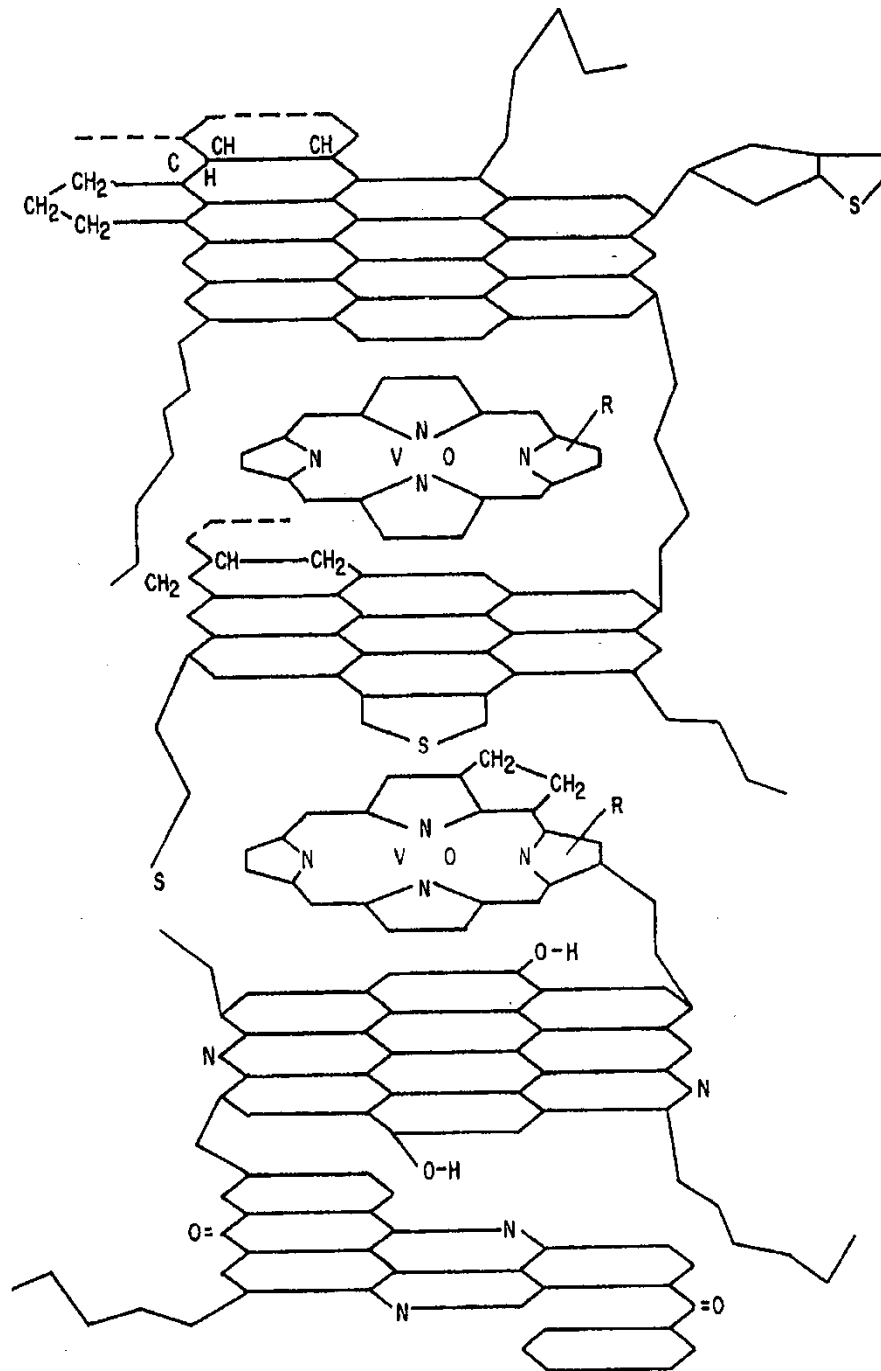


Fig. 1

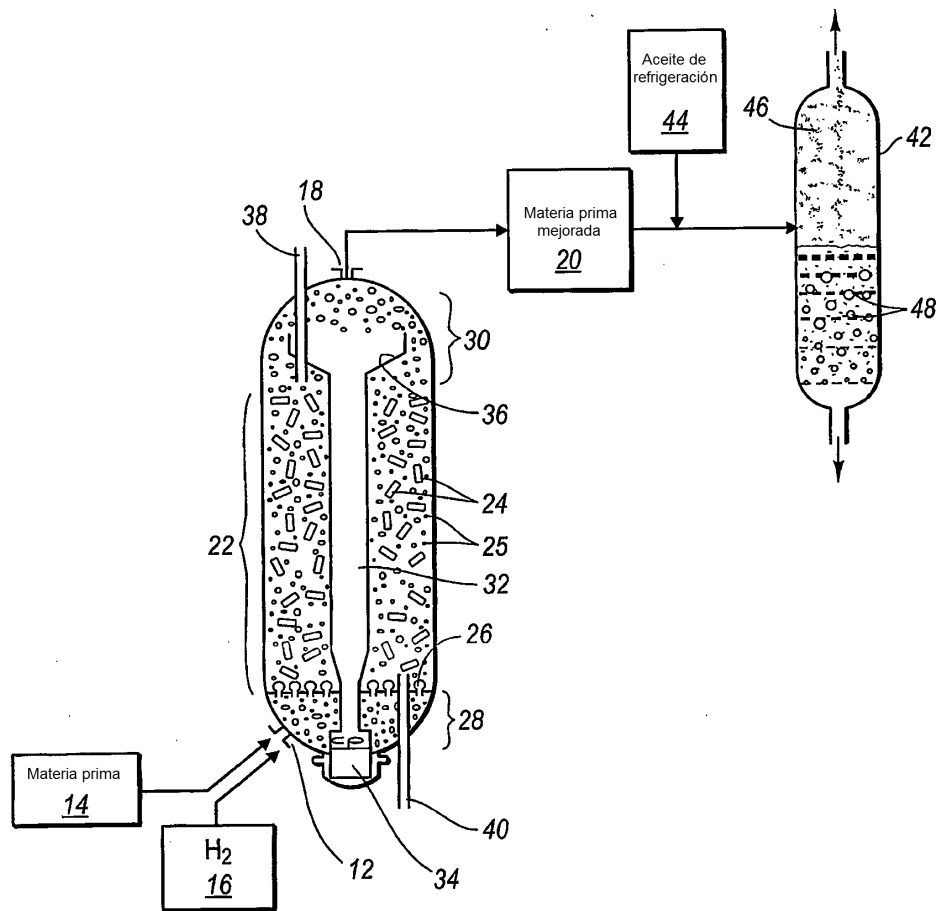


Fig. 2A
(Estado de la técnica)

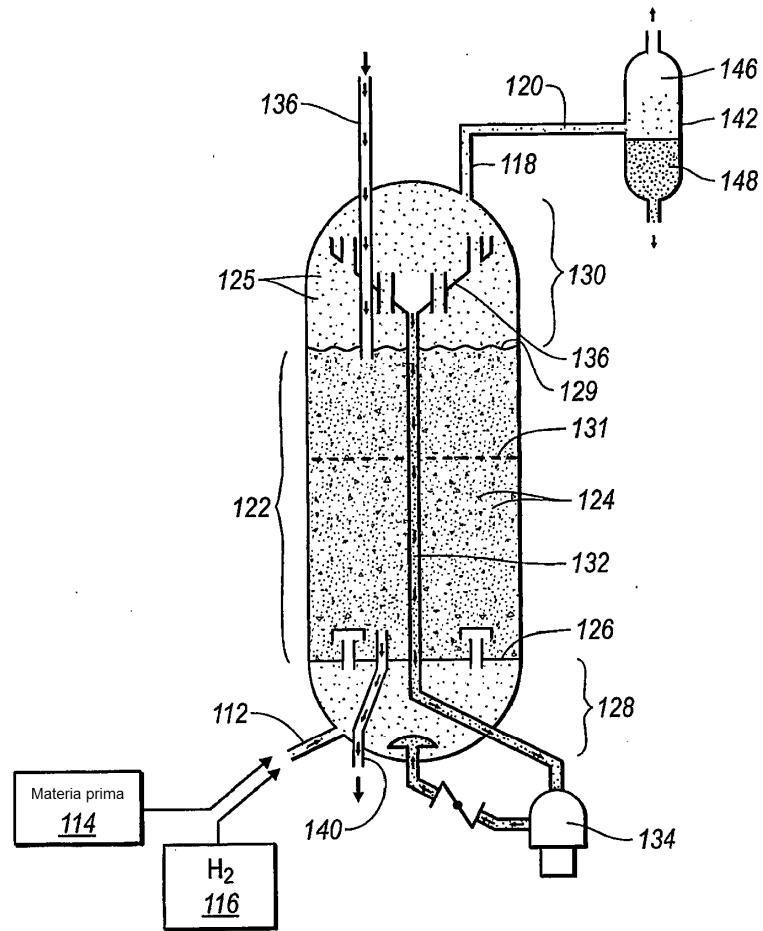


Fig. 2B
(Estado de la técnica)

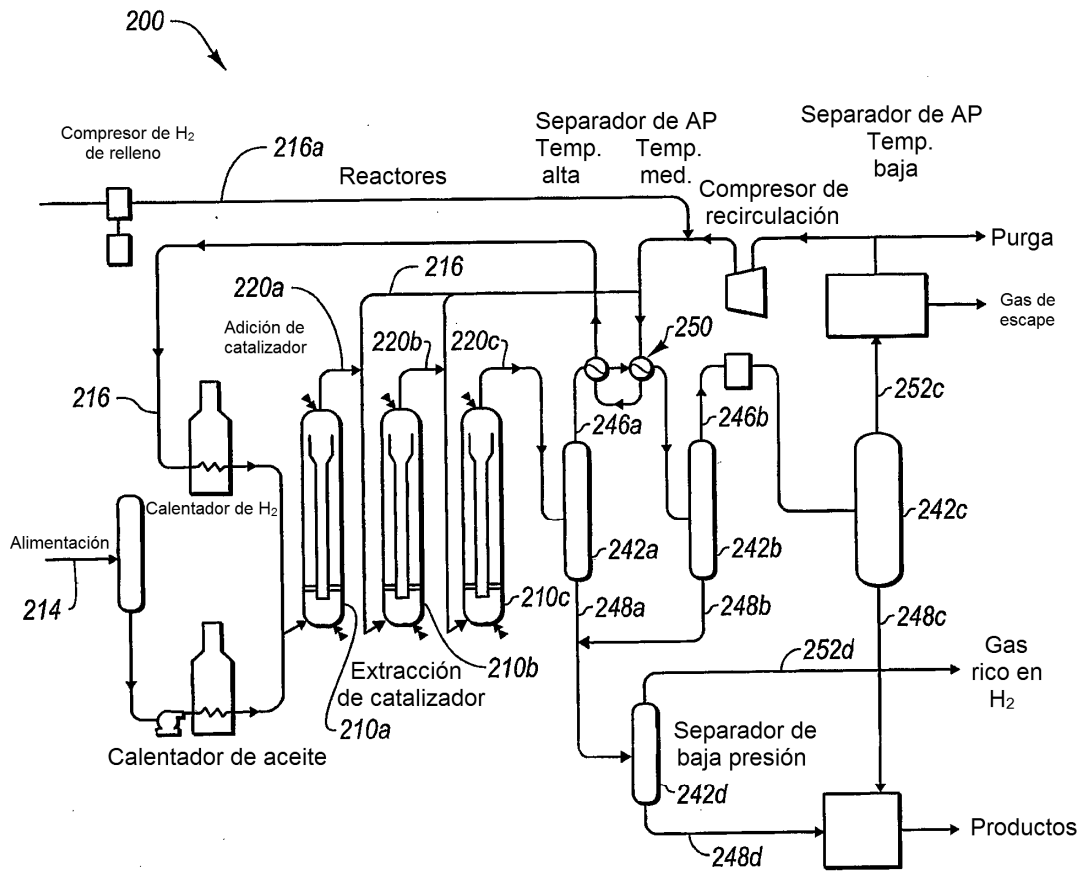


Fig. 2C
(Estado de la técnica)

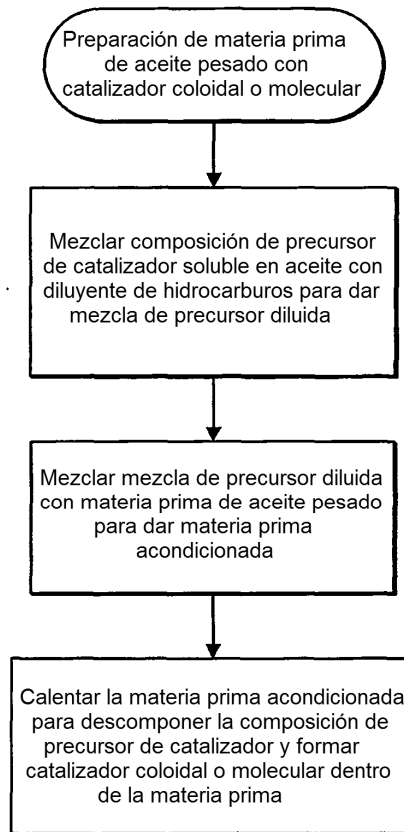


Fig. 3

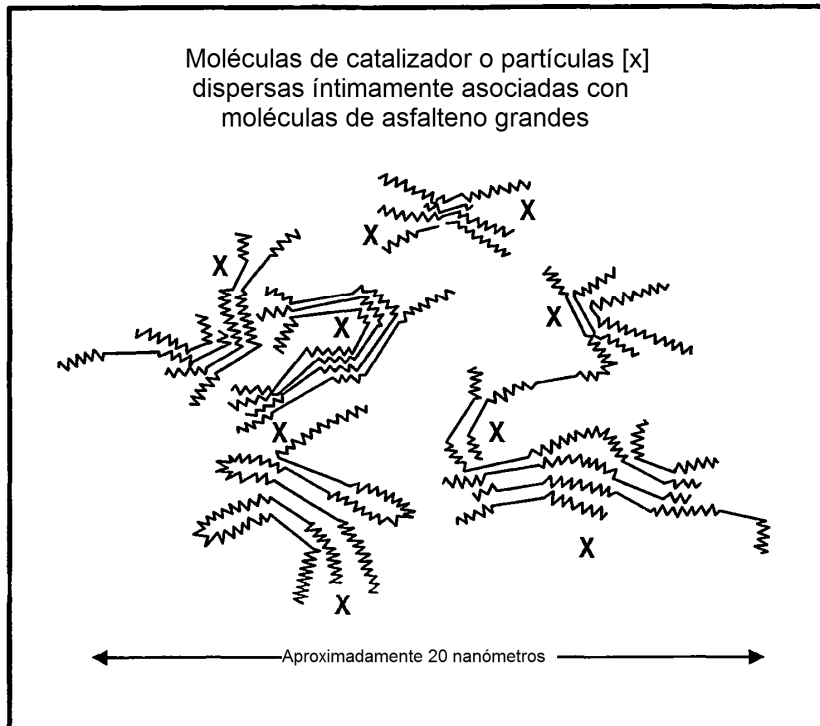


Fig. 4

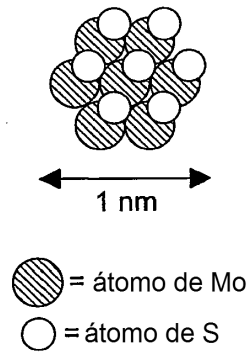


Fig. 5A

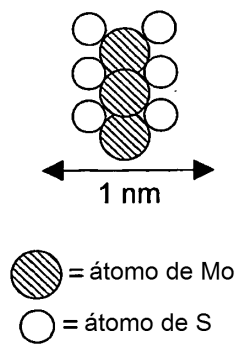


Fig. 5B

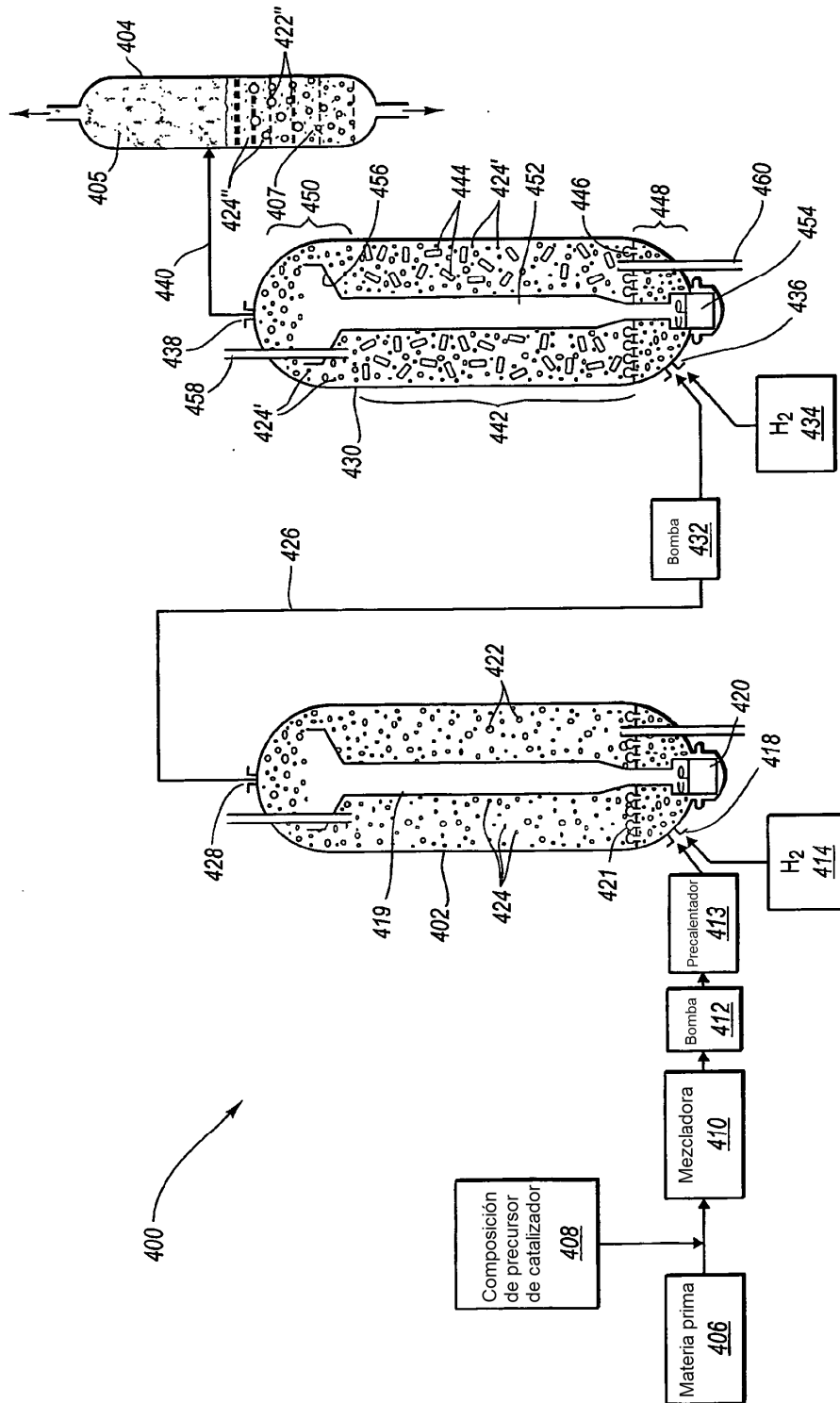


Fig. 6

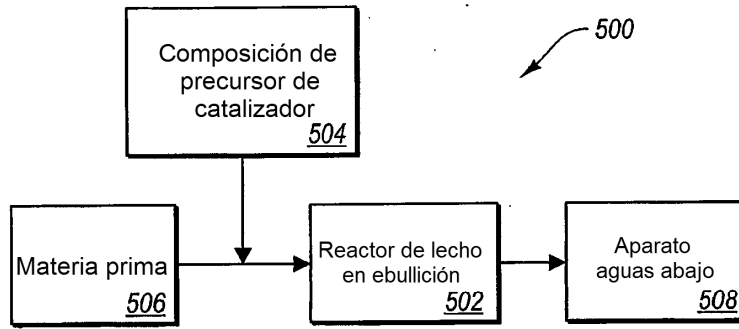


Fig. 7A

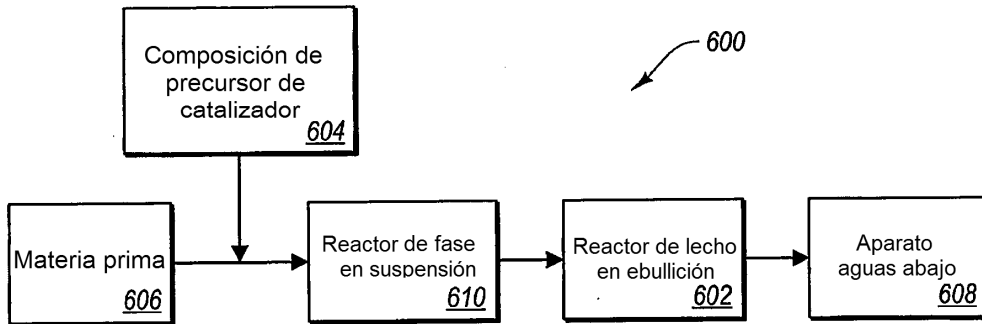


Fig. 7B

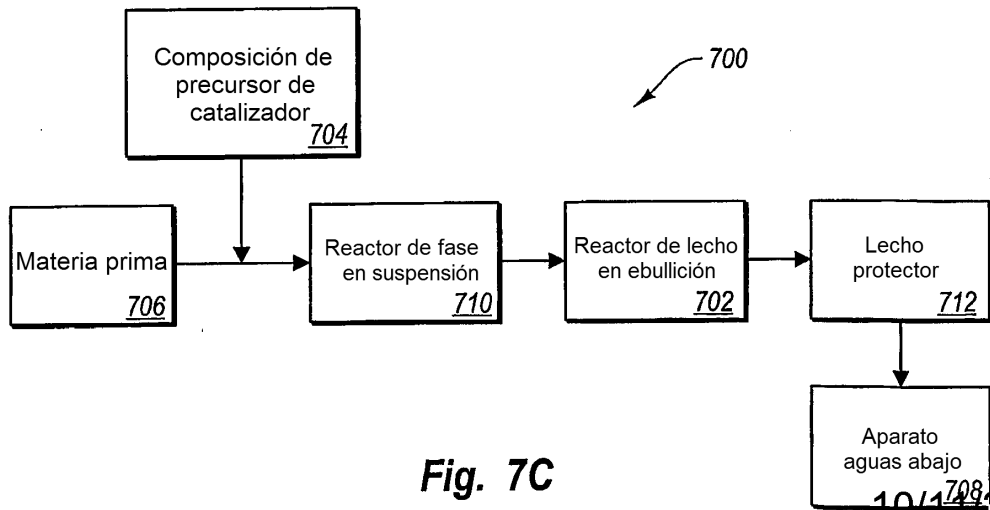


Fig. 7C

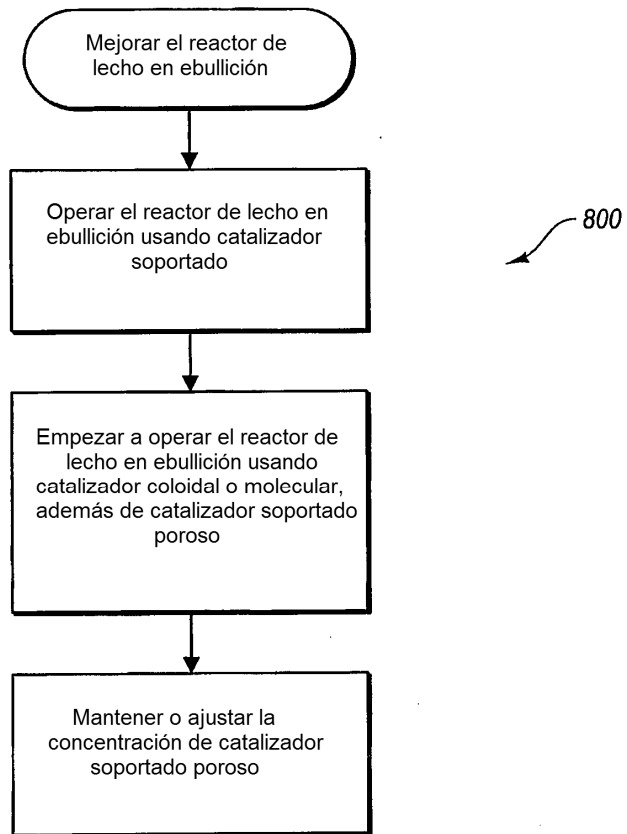


Fig. 8A

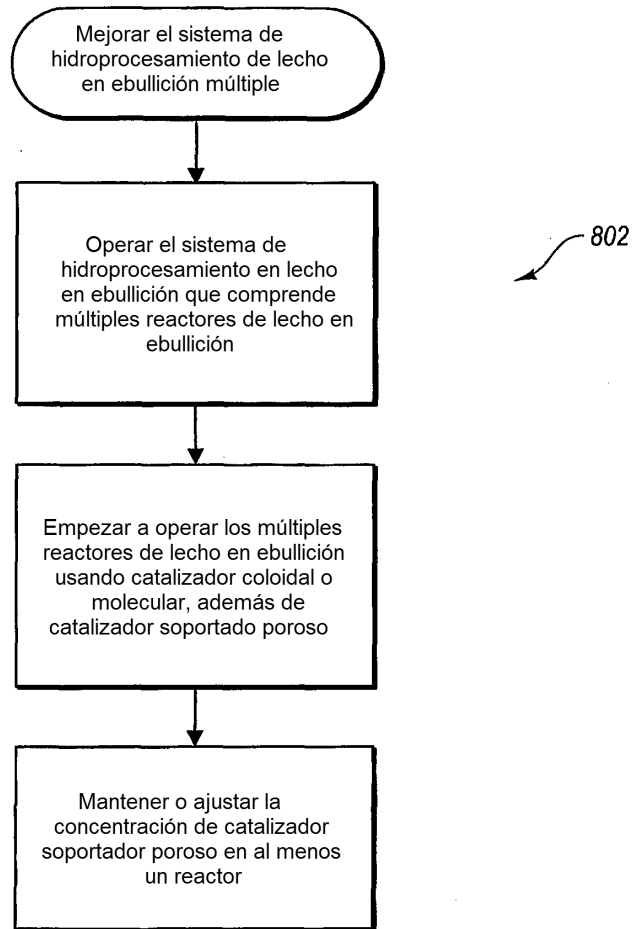


Fig. 8B

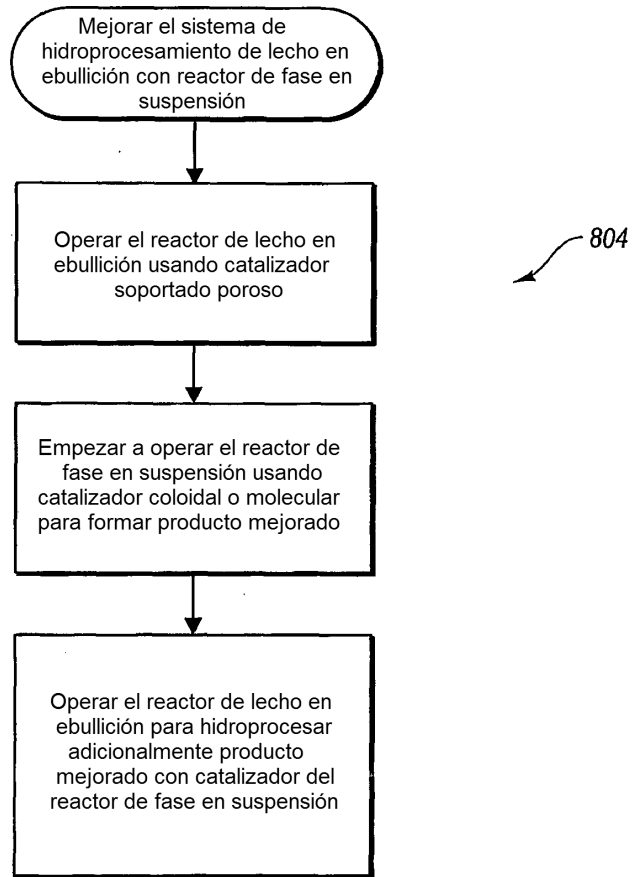


Fig. 8C

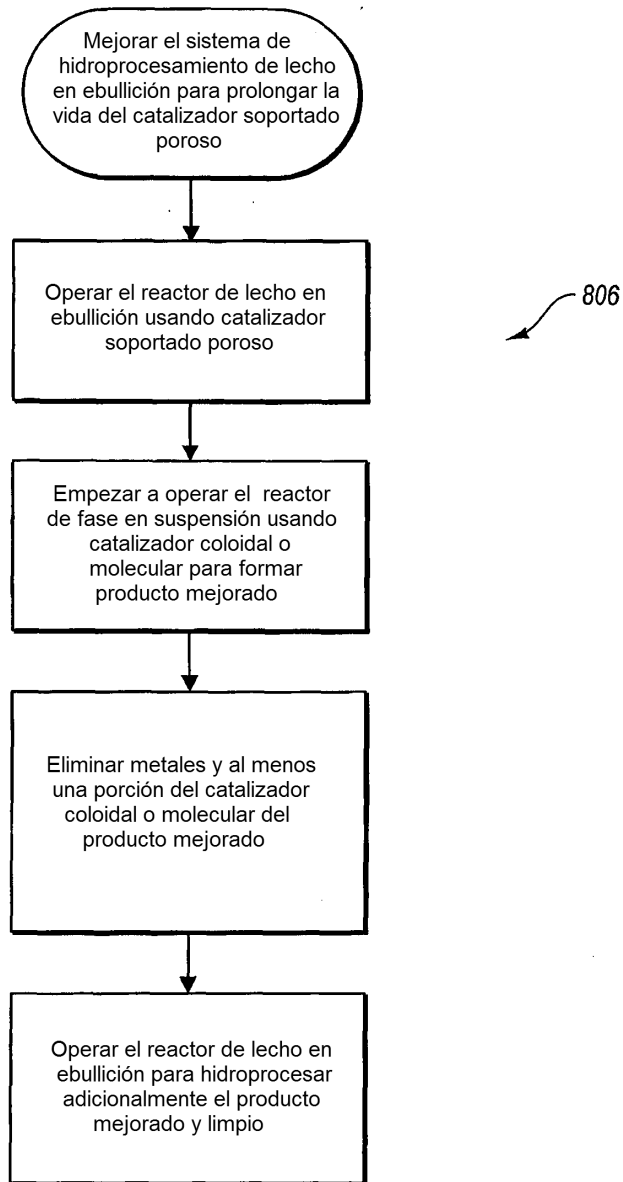
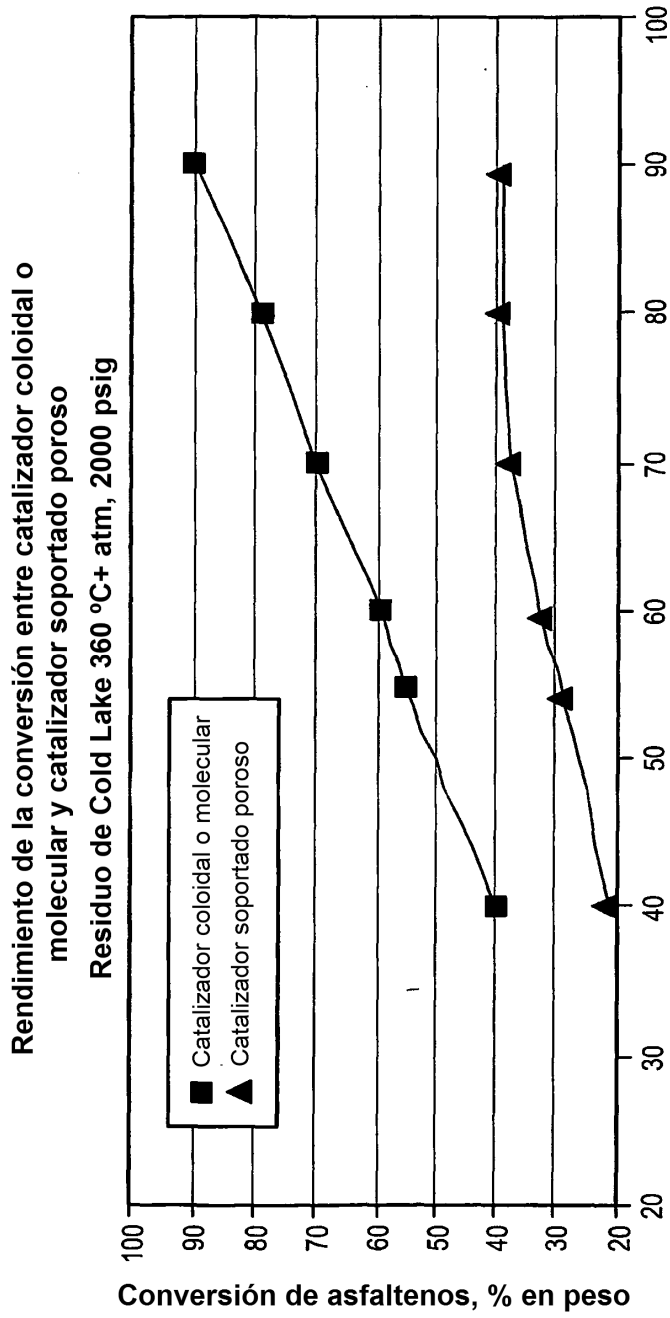


Fig. 8D



Conversión del residuo 525 °C+, % en peso

Fig. 9

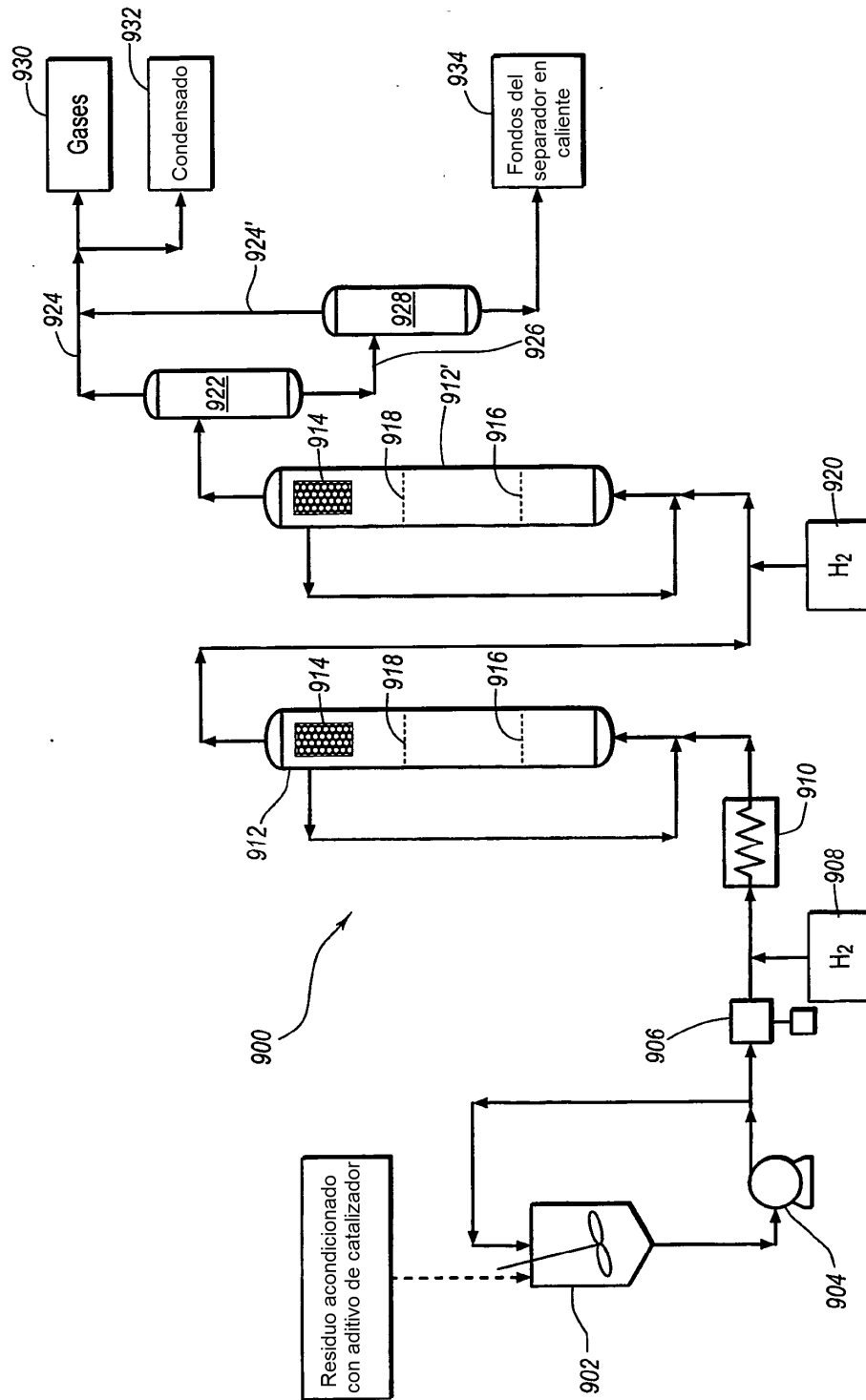


Fig. 10

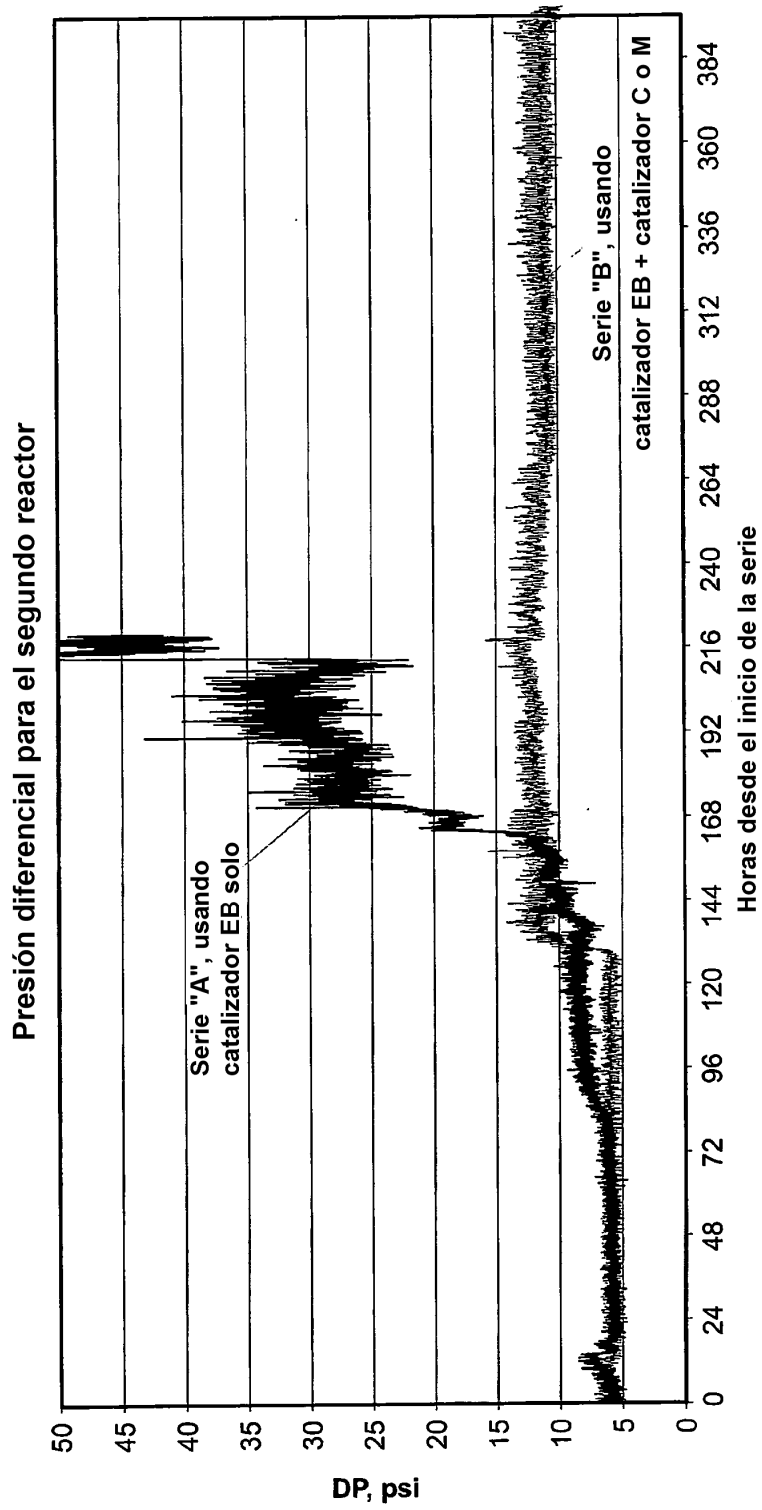


Fig. 11

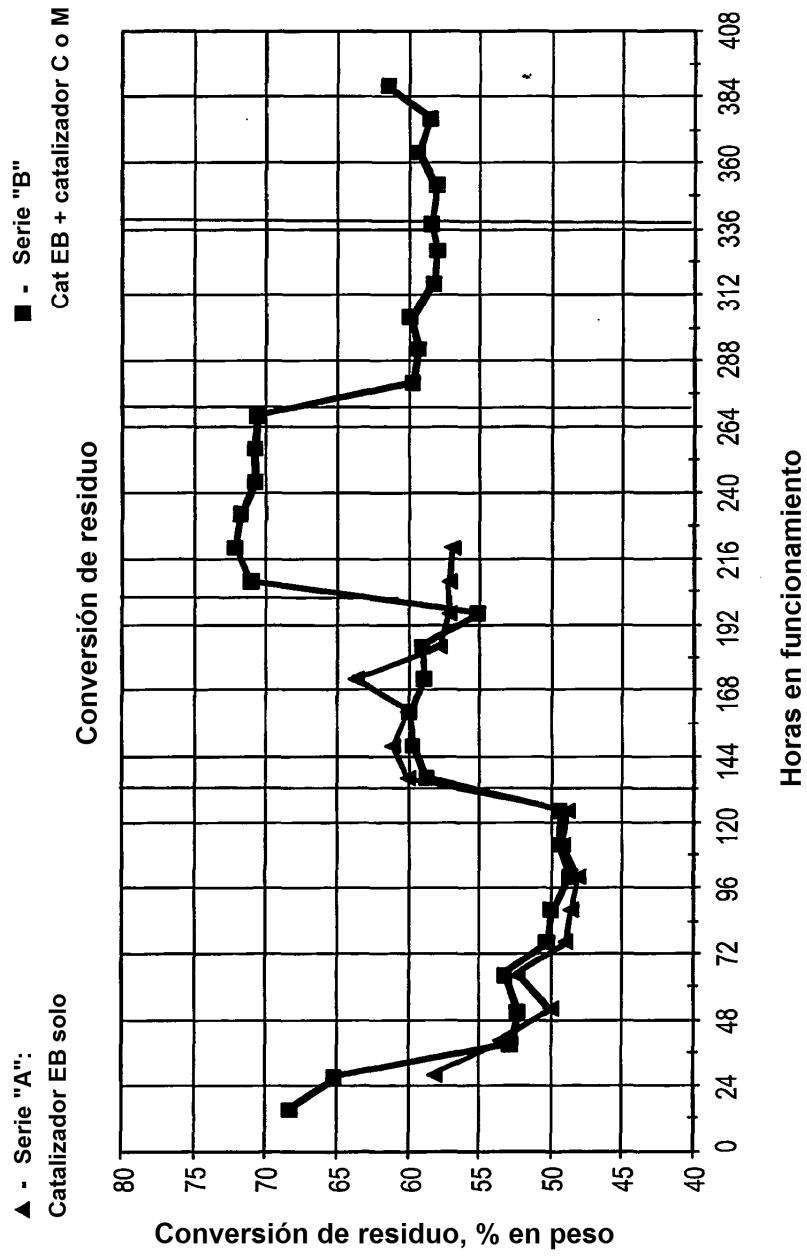


Fig. 12

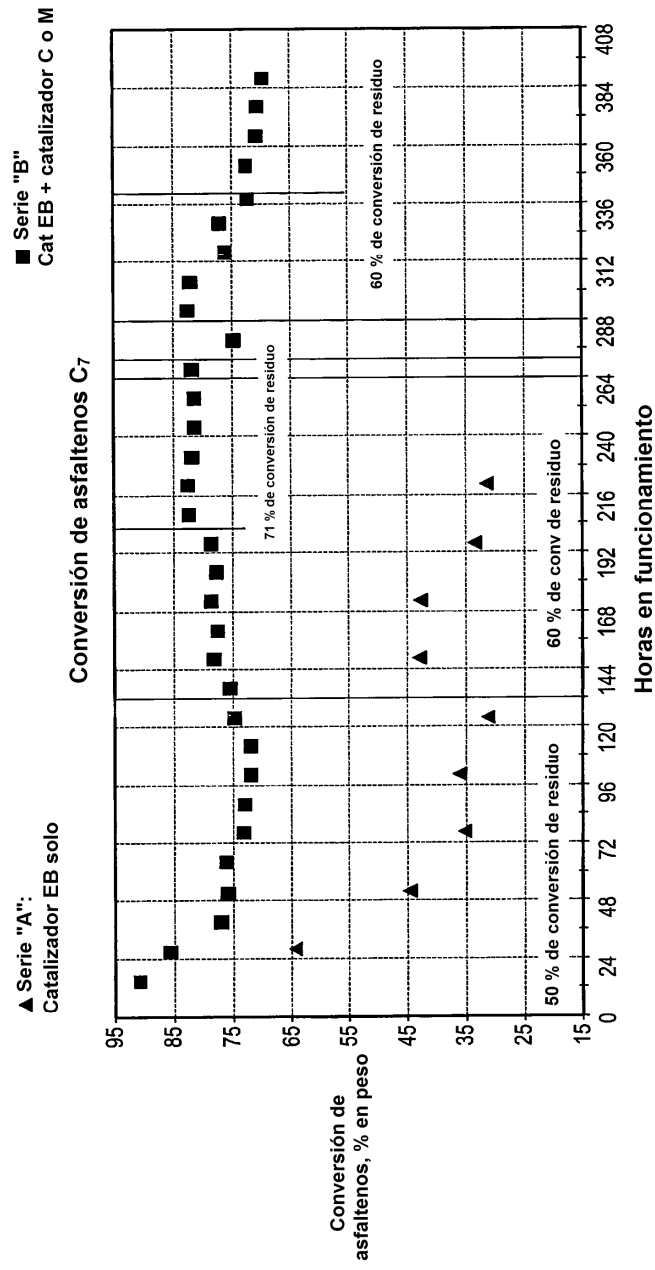


Fig. 13

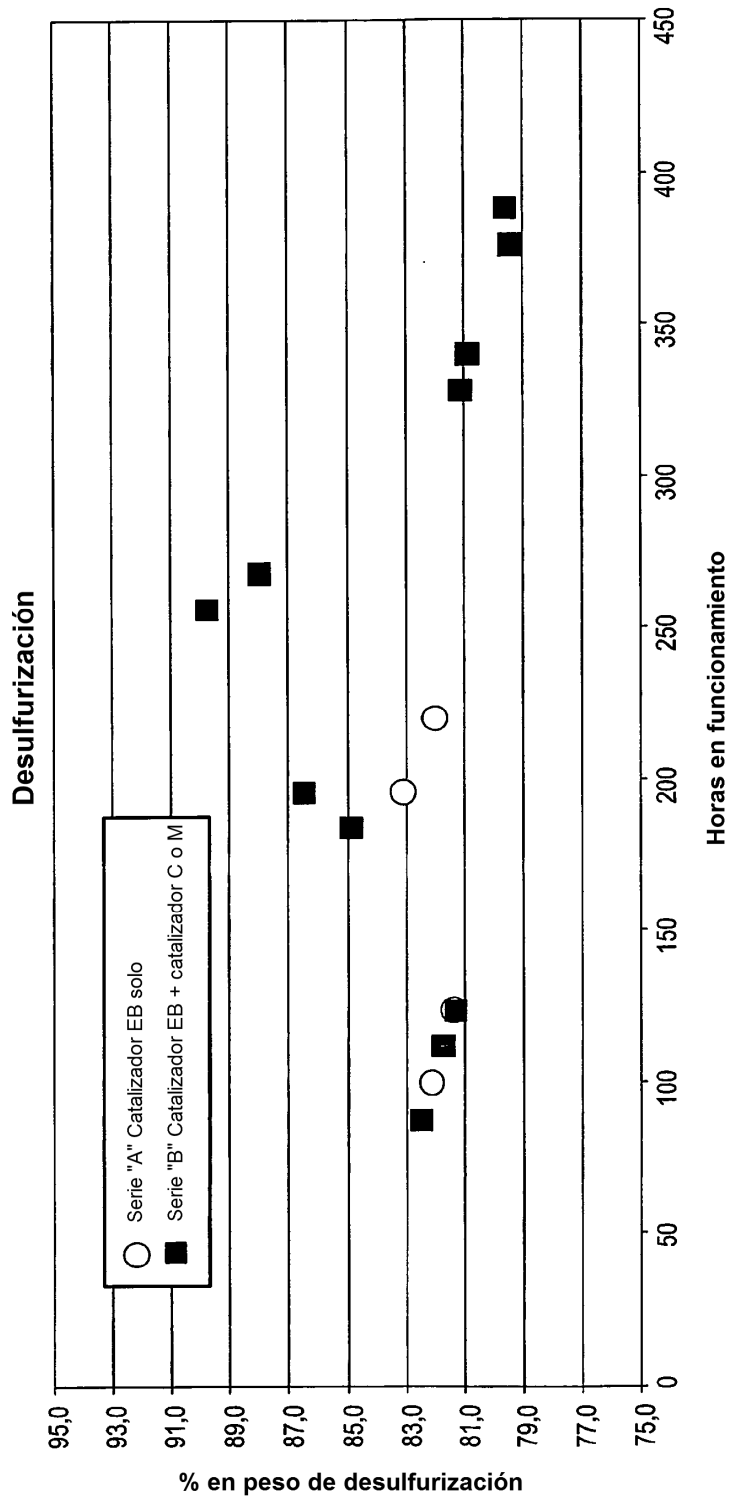


Fig. 14

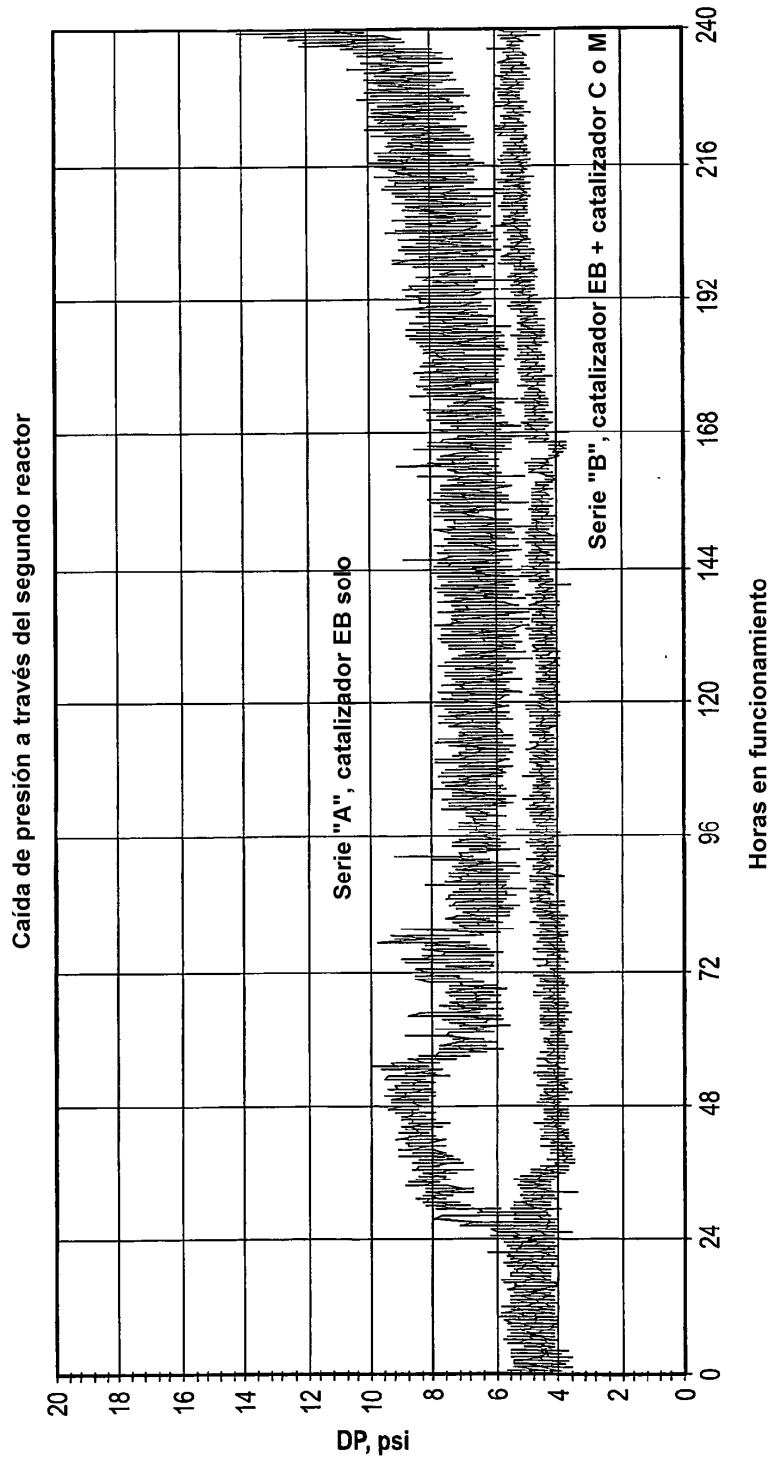


Fig. 15

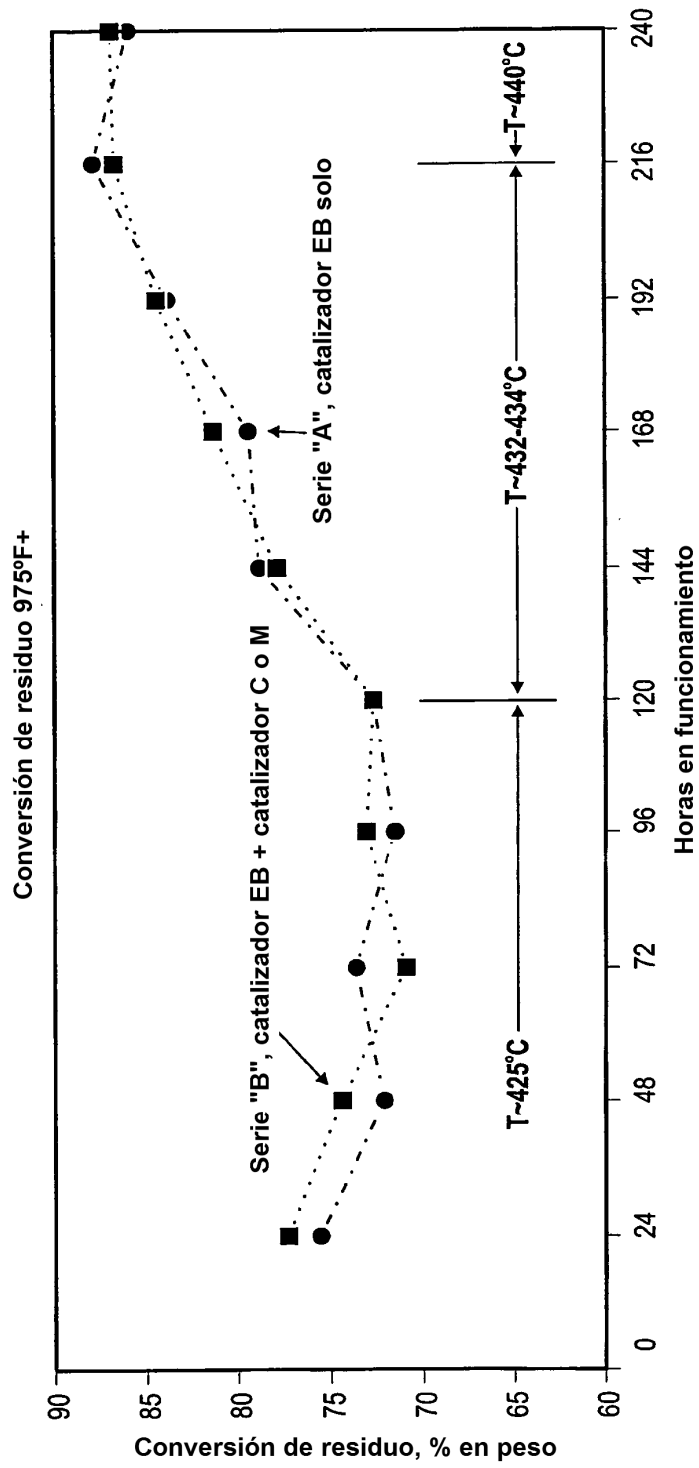


Fig. 16

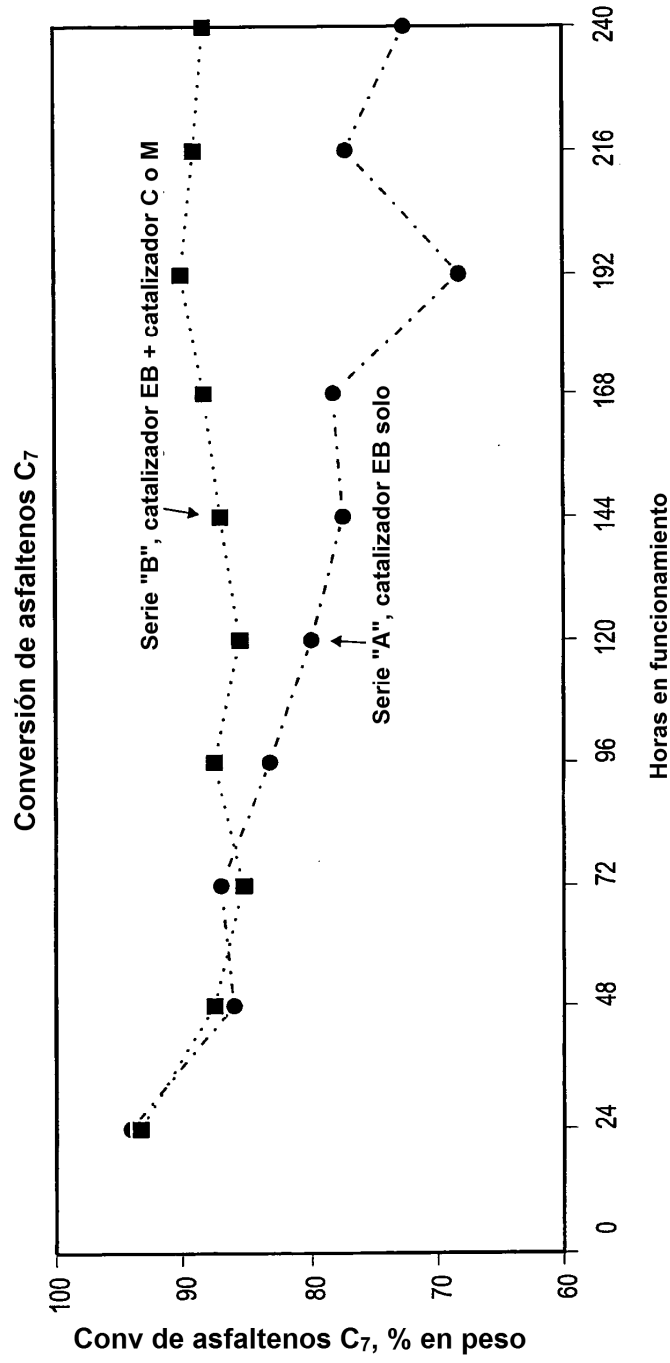


Fig. 17

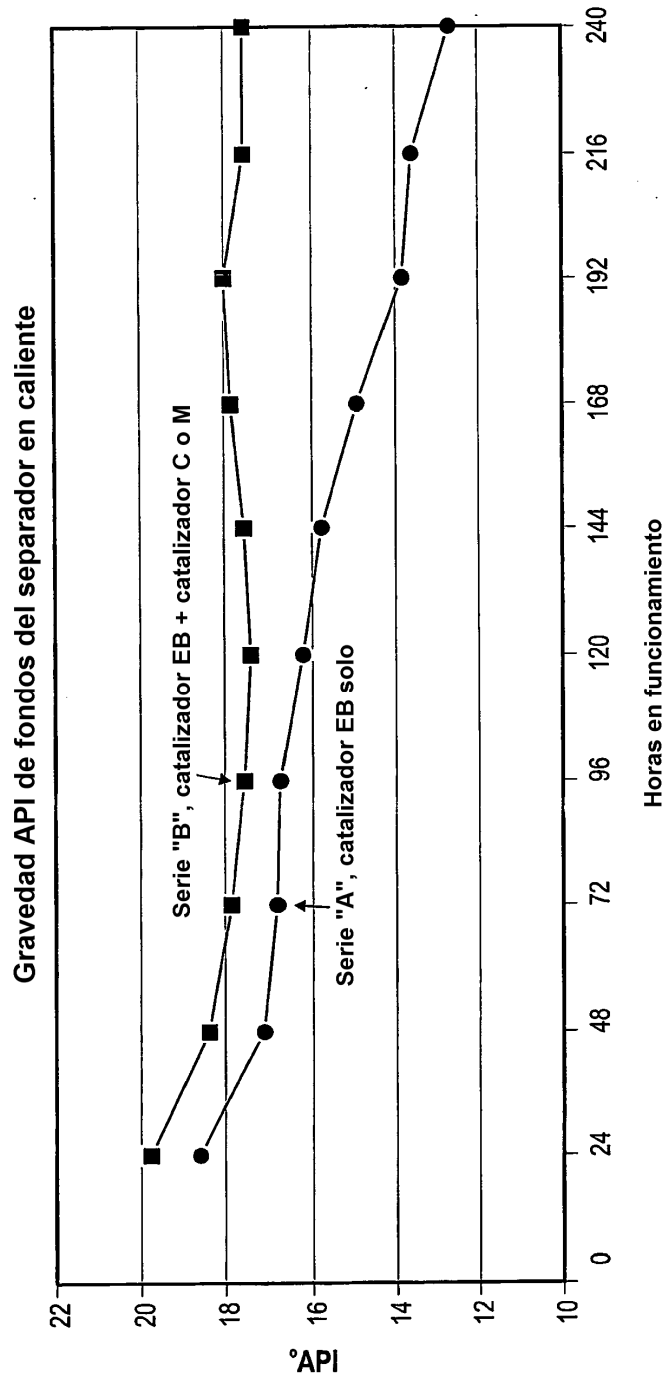


Fig. 18

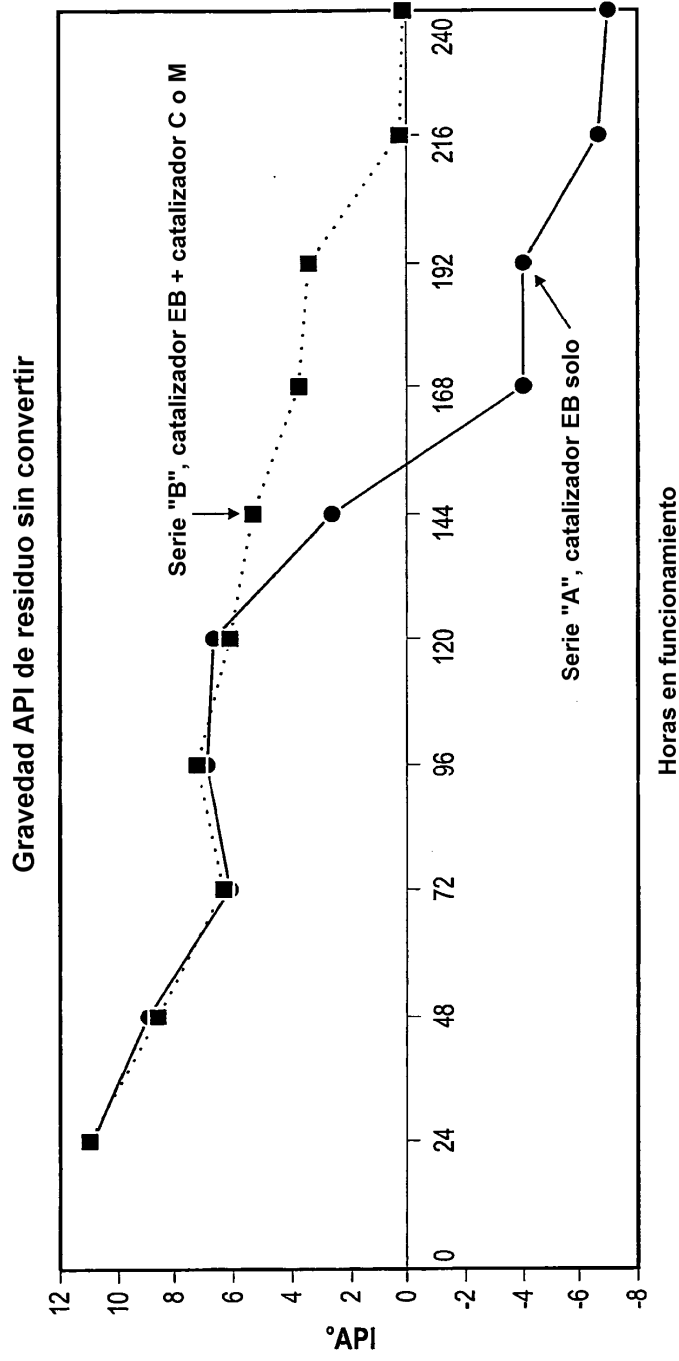


Fig. 19

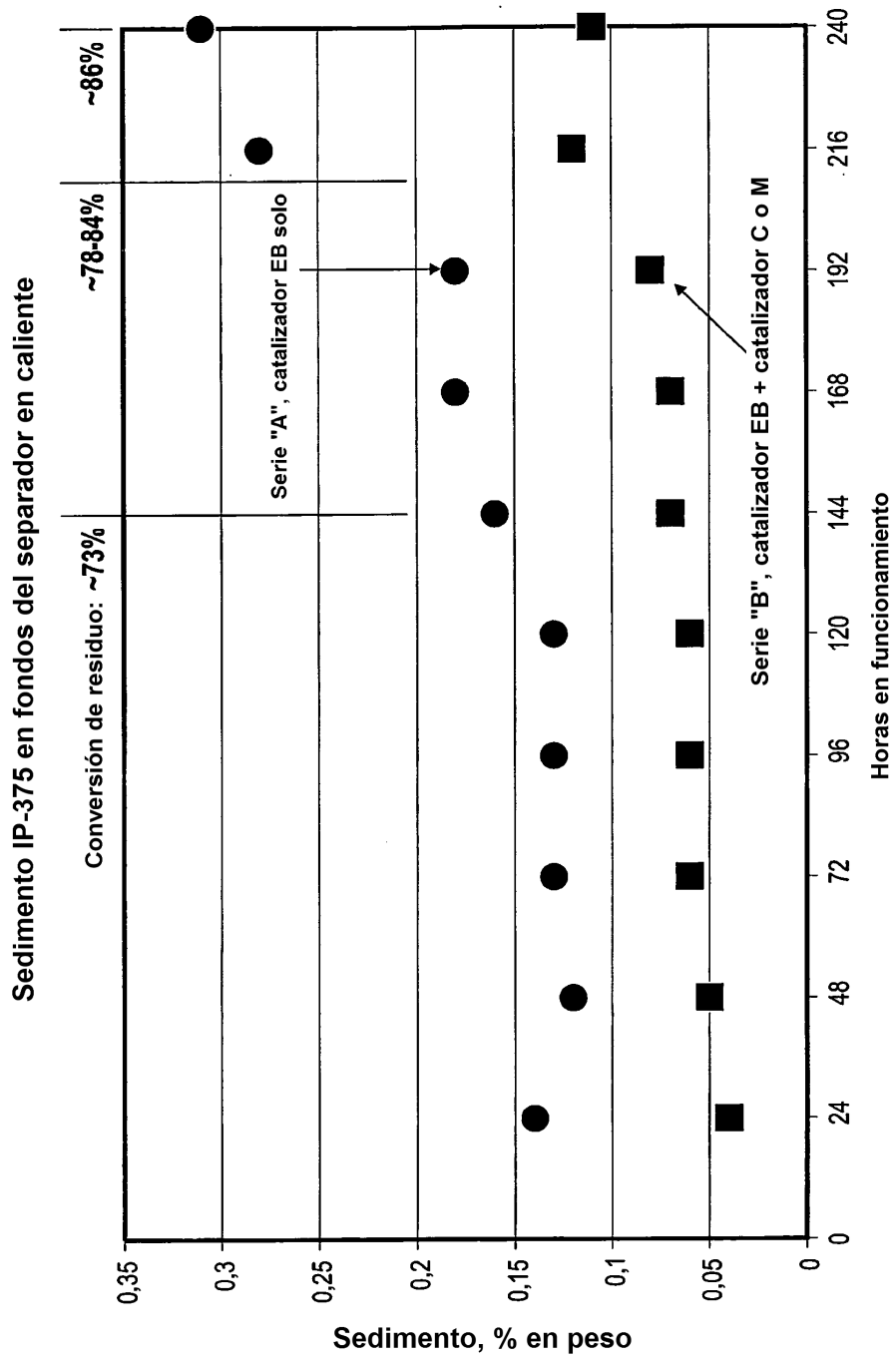


Fig. 20

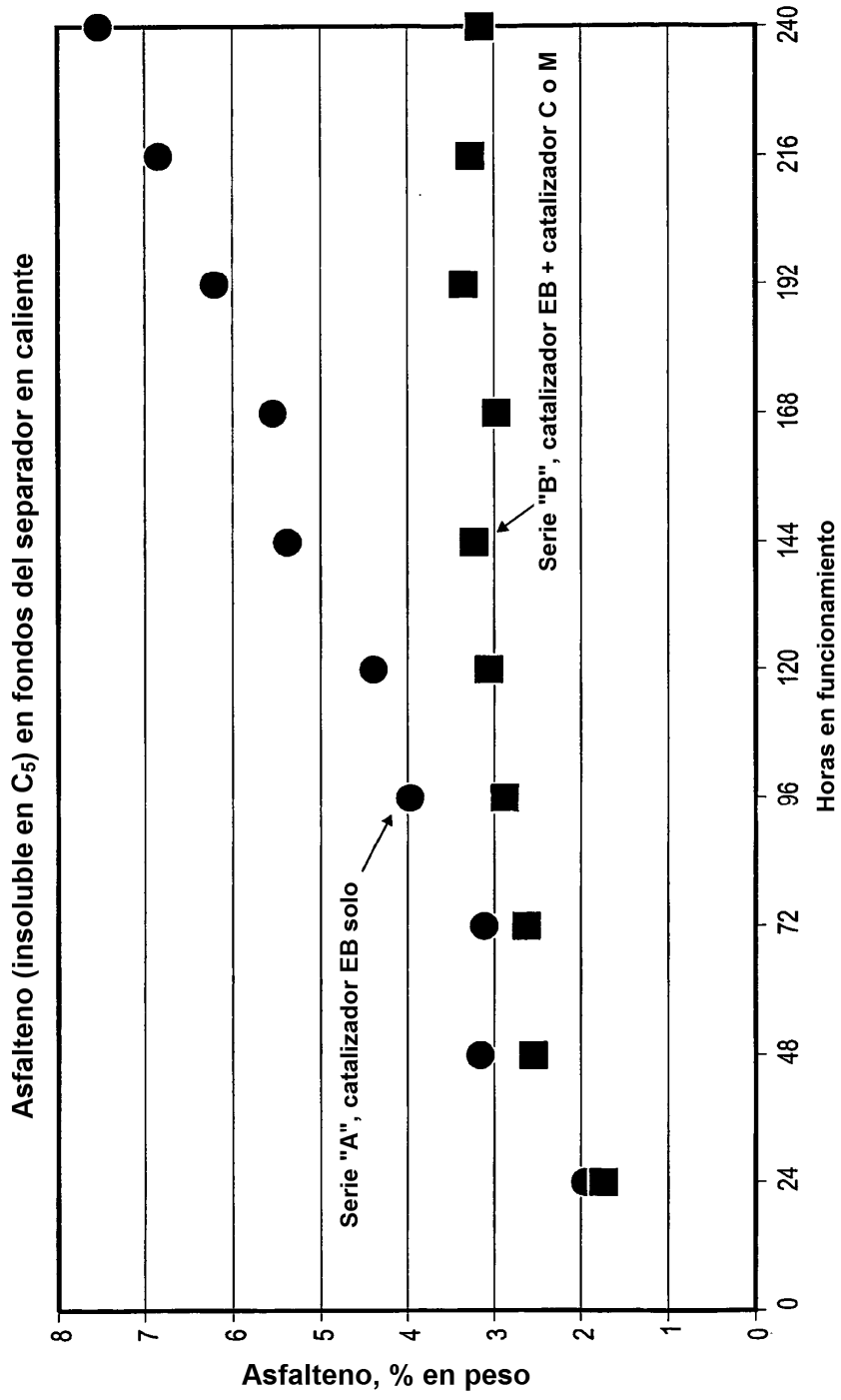


Fig. 21

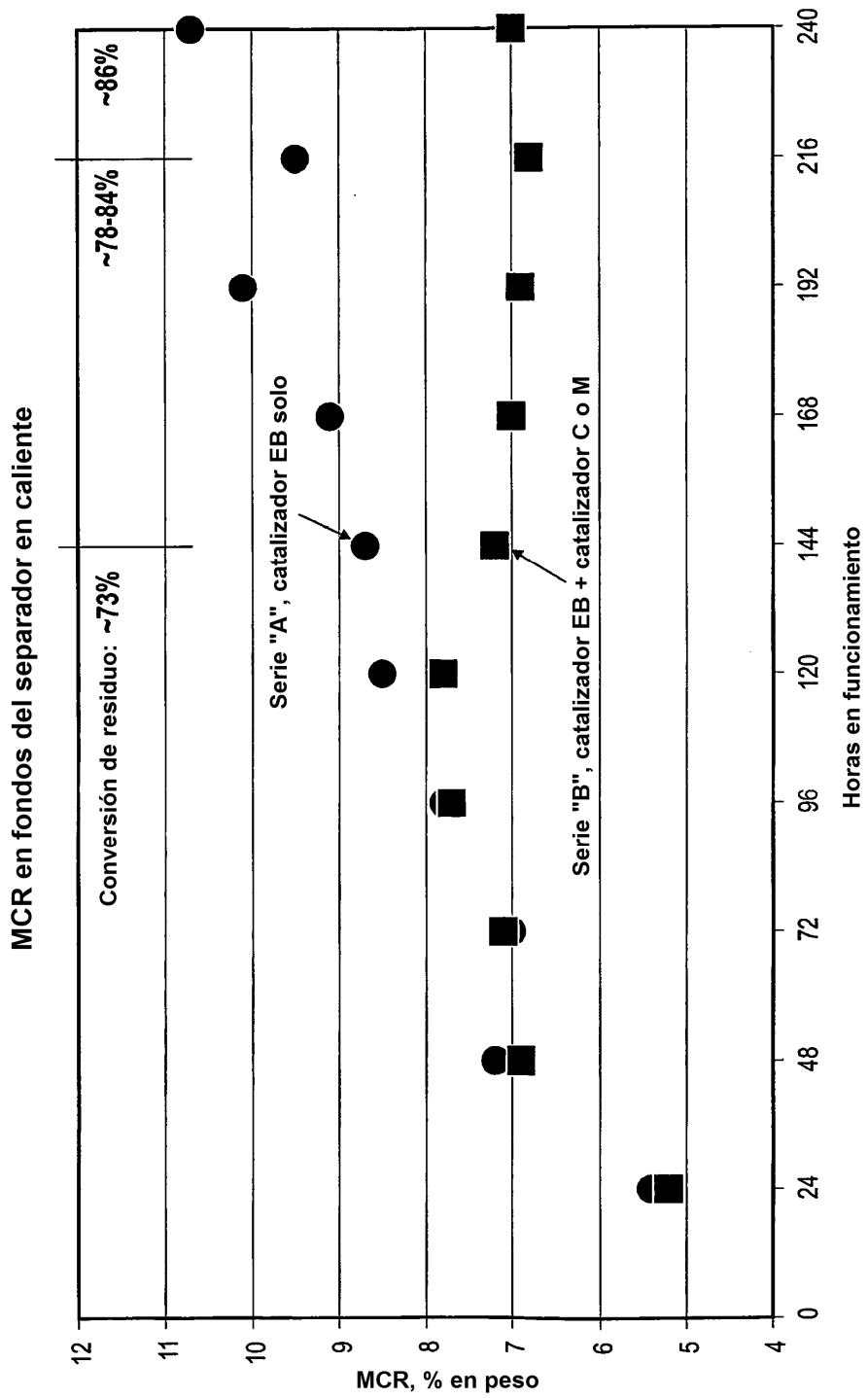


Fig. 22