

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 053**

51 Int. Cl.:

C10G 25/00 (2006.01)

C10G 25/06 (2006.01)

C10G 55/06 (2006.01)

C10G 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2007 PCT/US2007/023562**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2008 WO08057587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07839994 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2087071**

54 Título: **Proceso para la eliminación de nitrógeno y compuestos aromáticos polinucleares de materiales de alimentación de CCF**

30 Prioridad:

06.11.2006 US 593968

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOSEOGLU, OMER REFA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 617 053 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la eliminación de nitrógeno y compuestos aromáticos polinucleares de materiales de alimentación de CCF

Campo de la invención

La invención se refiere al tratamiento de materiales de alimentación para mejorar la eficiencia de la operación de unidades de craqueo catalítico de fluidos (CCF) y la mejora de las corrientes de producto effluente de las unidades de craqueo catalítico de fluidos.

Antecedentes de la invención

Es bien conocido que la presencia de nitrógeno y compuestos aromáticos polinucleares ("APN") en la fracción de gasoil de las materiales de alimentación tienen un efecto perjudicial sobre el rendimiento de la unidad de hidrocrqueo. Por ejemplo, en la operación de una refinería donde el hidrocrqueo se alimentó con una corriente desmetalizada o desasfaltada que incluía un alto nivel de impurezas tales como compuestos que contienen nitrógeno y APN procedentes de una unidad de desasfaltado disolvente se encontró que estaba presente en un 5 a 10 % del volumen de la corriente de materiales de alimentación. El punto de humo del producto queroseno de la unidad de hidrocrqueo fue de menos de 20 y el índice de cetano del producto diésel del hidrocrqueo era de 65 aproximadamente. Esto se compara desfavorablemente con un punto de humo de queroseno de al menos 25 y un índice de cetano diésel de al menos 70 a un hidrocrqueo que se realiza sobre materiales de alimentación de gasóleo de vacío de carrera recta o un material de alimentación convencional.

Como se usa en este documento, un "material de alimentación convencional" significa uno que tiene un porcentaje en volumen y peso muy bajo de compuestos que contienen nitrógeno y compuestos APN como se mide por Residuo de Micro Carbono (RMC) y asfaltenos C₅. El valor de RMC se determina por el Método ASTM Número D-4530. El valor de asfaltenos C₅ se define como la cantidad de asfaltenos precipitados mediante la adición de n-pentano al material de alimentación como se indica en el Método IP-143 del Instituto del Petróleo. Un material de alimentación convencional preferentemente tiene no más de 1000 ppm en peso de nitrógeno y menos del 1 % en peso de RMC o menos de 500 ppm en peso de asfaltenos C₅.

Se han propuesto varios procesos para la eliminación de compuestos que reducen la eficiencia de la unidad de hidrocrqueo y/o la calidad de los productos producidos.

Por ejemplo, en el documento USP 4.775.460 se describe un proceso en dos etapas para la eliminación de compuestos aromáticos policíclicos de corrientes de alimentación de hidrocarburos. La primera etapa incluye poner en contacto la corriente de alimentación con una alúmina libre de metal para formar compuestos policíclicos o sus precursores; esto va seguido por una segunda etapa para la eliminación de los compuestos policíclicos poniendo en contacto la alimentación con un lecho de adsorbente, tal como carbón vegetal. Estas etapas del proceso se llevan a cabo a temperaturas elevadas, a una presión relativamente baja, y preferentemente en ausencia de hidrógeno para evitar cualquier hidrocrqueo de la corriente de alimentación pesada.

En el documento USP 5.190.633 se describe un proceso para la separación y eliminación de dímeros aromáticos policíclicos estables de la corriente effluente del reactor de hidrocrqueo que emplea una zona de adsorción, los adsorbentes adecuados que se identifican como tamices moleculares, gel de sílice, carbón activado, alúmina activada, gel de sílice-alúmina y arcillas. El adsorbente se instala preferentemente en un lecho fijo, en uno o más vasos, y en un flujo en serie o en paralelo; la zona de adsorbente agotado se puede regenerar.

El petróleo de hidrocarburo pesado que pasa a través de la zona de adsorción se recicla a la zona de hidrocrqueo para su posterior procesamiento y la conversión de hidrocarburos de punto de ebullición más bajos.

En una refinería, el material de alimentación de hidrocrqueo puede ser una mezcla de gasóleo de vacío ("VGO") y petróleo desmetalizado ("DMO") o petróleo desasfaltado ("DAO") que se suministra por unidades de desasfaltado de n-parafina (donde la n-parafina pueden incluir propano, butano, pentano, hexano o heptano), tales como un proceso DEMEX™ (un proceso de desmetalización licenciado por UOP). Los procesos para la separación de una fase de resina a partir de una solución que contiene un disolvente, petróleo desmetalizado y una resina se describen en las patentes de Estados Unidos 5.098.994 y 5.145.574. Una unidad de hidrocrqueo típico procesa los gasóleos de vacío que contienen del 10-25 % en volumen de DMO o DAO en una mezcla de VGO para un funcionamiento óptimo.

Se ha encontrado que la corriente de DMO o DAO contiene significativamente más compuestos de nitrógeno (2000 ppm en peso frente a 1000 ppm en peso) y un mayor contenido de RMC que la corriente de VGO (10 % en peso frente a <1 % en peso).

La patente de Estados Unidos 2006/0213809 desvela un proceso para la eliminación de compuestos APN.

El DMO o DAO en los materiales de alimentación mezclados a la unidad de hidrocrackeo puede tener el efecto de reducir la eficiencia general de la unidad, es decir, haciendo que los requisitos de temperatura operativa o de volumen de reactor/catalizador sean más altos para las unidades existentes o requisitos de presión parcial más alta de hidrógeno o un volumen adicional de reactor/ catalizador para las unidades de base. Estas impurezas también pueden reducir la calidad de los productos de hidrocarburos intermedios deseados en el efluente de hidrocrackeo. Cuando los DMO o DAO se procesan en un hidrocrackeador, puede ser necesario el procesamiento posterior de los efluentes del reactor de hidrocrackeo para satisfacer las especificaciones de los combustibles de refinería, dependiendo de la configuración de la refinería. Cuando la unidad de hidrocrackeo funciona en su modo deseado, es decir, produciendo productos de buena calidad, su efluente se puede utilizar en la mezcla y producir gasolina, queroseno y combustible diésel para cumplir con las especificaciones del combustible establecidas.

Por tanto, un objeto principal de la presente invención es proporcionar un proceso para mejorar el petróleo u otras fuentes, incluyendo materiales de alimentación de petróleo de esquisto bituminoso, betún, arenas de alquitrán, y petróleo de carbón a una unidad de craqueo catalítico de fluidos mediante la eliminación de compuestos de alto contenido en nitrógeno e hidrocarburos aromáticos poli-nucleares que desactivan los catalizadores de craqueo catalítico de fluidos.

Otro objeto de la invención es mejorar la calidad de los materiales de alimentación derivados del petróleo, petróleo de esquisto bituminoso, betún, arenas de alquitrán y petróleos de carbón a una unidad de craqueo catalítico de fluidos con el fin de mejorar la eficiencia global del proceso de craqueo catalítico de fluidos, y los rendimientos y la calidad de los productos producidos.

Aún otro objeto más de la invención es aumentar la tasa de conversión de craqueo catalítico de fluidos, es decir, aumentar el rendimiento de la gasolina mientras se minimiza la producción de productos secundarios indeseables tales como coque y los rendimientos de gas C₁-C₂ totales.

Otro objeto de la invención es disminuir el consumo de catalizador en las operaciones de la unidad de proceso de craqueo catalítico de fluidos, proporcionando un material de alimentación en la que se han eliminado los compuestos que contienen nitrógeno y compuestos aromáticos polinucleares.

Otro objeto de la invención es reducir las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x) en operaciones de la unidad de proceso de craqueo catalítico de fluidos.

Sumario de la invención

Los objetos anteriores y otras ventajas se consiguen mediante el proceso de la presente invención como se define en la reivindicación 1.

El proceso de la invención comprende en términos generales el tratamiento de la corriente de alimentación de hidrocarburos aguas arriba de la unidad de craqueo catalítico de fluidos para eliminar los hidrocarburos que contienen nitrógeno y compuestos APN y el paso de los materiales de alimentación limpios a la unidad de craqueo catalítico de fluidos. Preferentemente, se utiliza una segunda corriente de alimentación de efluente que comprende los compuestos que contienen nitrógeno y APN en otros procesos de refinería, tales como mezcla de petróleo combustible o procesado en unidades de mejora de residuos, tales como unidades de coquización, de hidroprocesamiento o de asfalto.

El proceso de la invención es particularmente ventajoso en el tratamiento de materiales de alimentación de la unidad de craqueo catalítico de fluidos que comprenden los efluentes de desmetalización o unidades de desasfaltado de disolventes, unidades de coquización, unidades de viscorreducción, unidades de craqueo catalítico de fluidos, y unidades de destilación al vacío. El DMO o DAO, el gasóleo de vacío (VGO) o los petróleos de ciclo pesados (HCO), los gasóleos del coquizador (CGO) o los petróleos de viscosidad reducida (VBO) se pueden procesar solos o se pueden mezclar entre sí en cualquier intervalo deseado del 0 al 100 % en volumen.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá adicionalmente a continuación y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se utilizan los mismos números para referirse a los mismos elementos o elementos similares y en los que:

- La Figura 1 es una ilustración esquemática simplificada de un proceso típico de la técnica anterior;
- La Figura 2 es una ilustración esquemática de una realización preferida del proceso de la presente invención; y
- La Figura 3 es una ilustración esquemática de otra realización preferida de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Con referencia al diagrama de proceso de la técnica anterior de la Figura 1, una unidad de desmetalización o desasfaltado del disolvente 10 recibe una corriente de alimentación de producto pesado 12 en forma de residuos

atmosféricos o de vacío de una destilación al vacío de los compuestos volátiles (no mostrado) para el tratamiento. Los asfaltenos 14 se eliminan como producto de fondo y la corriente de petróleo desmetalizado (DMO) o de petróleo desasfaltado (DAO) 16 se extrae para su administración como material de alimentación a la unidad 50. En los procesos de la técnica anterior, el DMO o DAO se mezclan con otras corrientes 60, como VGO, y se pasa directamente a la unidad de craqueo catalítico de fluidos.

De acuerdo con el proceso de la invención como se muestra en la Figura 2, la corriente de DMO o DAO se introduce a la parte superior de al menos una columna de lecho compacto 20a. Se entenderá que la fuente de los materiales de alimentación pesada 16 puede proceder de otras operaciones de refinería, tales como unidades de coquización, unidades de viscorreducción y unidades de craqueo catalítico de fluidos.

En una realización preferida, dos columnas de lecho compacto, o torres 20a, y 20b se introducen por gravedad o se fuerzan a presión secuencialmente con el fin de permitir el funcionamiento continuo cuando se está regenerando un lecho. Las columnas 20 preferentemente están rellenas con un material adsorbente, tal como arcilla de atapulgita, alúmina, sílice o carbono activado. El relleno puede estar en forma de gránulos, esferas, barras o formas naturales.

En la operación del proceso, la corriente de alimentación 16 entra en la parte superior de una de las columnas, por ejemplo, la columna 20a, y fluye bajo el efecto de la gravedad o por presión sobre el material de relleno 22 en donde se absorben los compuestos con alto contenido en nitrógeno y APN.

Las columnas de relleno 20a, 20b se operan preferentemente a una presión en el intervalo de 1 a 30 kg/cm² y una temperatura en el intervalo de 20 °C a 205 °C. Estos intervalos de operación optimizarán la retención de los compuestos con alto contenido en nitrógeno y APN en el material adsorbente 22.

El material de alimentación limpio 30 se extrae de la parte inferior de la columna 20a y se pasa a la unidad de craqueo catalítico de fluidos 50. Opcionalmente, la corriente de alimentación limpia 30 se puede mezclar con otros materiales de alimentación 60, como una corriente de VGO, que se está procesando en la unidad 50.

En una realización particularmente preferida, las columnas se operan en modo de oscilación de manera que la producción de los materiales de alimentación limpios es continua. Cuando el relleno adsorbente en la columna 20a o 20b se satura con nitrógeno adsorbido y los compuestos APN, el flujo de corriente de alimentación 16 se dirige a la otra columna. Los compuestos adsorbidos son desorbidos por calor o por tratamiento con disolvente. La fracción adsorbida que contiene nitrógeno y APN se pueden desorber por aplicación de calor con un flujo de gas inerte de nitrógeno a una presión de 1 a 10 kg/cm² o por desorción con una corriente de disolvente fresco o reciclado 72 o una corriente de refinería disponibles, tales como nafta, diésel, tolueno, acetona, cloruro de metileno, xileno, benceno o tetrahidrofurano, en el intervalo de temperatura de 20 °C a 250 °C.

En el caso de desorción por calor, los compuestos desorbidos se eliminan de la parte inferior de la columna como corriente 26 para su uso en otros procesos de refinería, tales como instalaciones de mejora de residuo, incluyendo una planta de hidroprocesamiento, de coquización, asfalto, o se utiliza directamente en la mezcla del petróleo combustible.

Los disolventes se seleccionan en base a sus factores de solubilidad de Hildebrand o por sus factores de solubilidad de dos dimensiones. El parámetro global de solubilidad de Hildebrand es una medida bien conocida de la polaridad y se ha calculado para numerosos compuestos. Véase el Journal of Paint Technology, Vol. 39, n.º 505 (febrero 1967). Los disolventes también se pueden describir por su parámetro de solubilidad de dos dimensiones. Véase, por ejemplo, I.A. Wiehe, Ind. & Eng. Res., 34 (1995), 661. El parámetro de solubilidad de complejos y el parámetro de solubilidad de fuerza de campo. El componente del parámetro de solubilidad de complejos que describe las interacciones de puentes de hidrógeno y donador-aceptor de electrones, mide la energía de interacción que requiere una orientación específica entre un átomo de una molécula y un segundo átomo de una molécula diferente. El parámetro de solubilidad de fuerza de campo, que describe las interacciones de van der Waals y dipolares, mide la energía de interacción del líquido que no se destruye por cambios en la orientación de las moléculas.

De acuerdo con esta invención, el disolvente no polar, o disolventes no polares, si se emplea más de uno, preferentemente tienen un parámetro global de solubilidad de Hildebrand de menos de aproximadamente 8,0 o un parámetro de solubilidad de complejos de menos de 0,5 y un parámetro de fuerza de campo de menos de 7,5. Los disolventes no polares adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados tales como pentanos, hexanos, heptanos, naftas parafínicos C₅-C₁₁, queroseno C₁₂-C₁₅, diésel C₁₆-C₂₀, parafinas normales y ramificadas, mezclas de cualquiera de estos disolventes. Los disolventes preferidos son parafinas C₅-C₇ y naftas parafínicos C₅-C₁₁.

De acuerdo con esta invención, el disolvente(s) polar(es) tiene un parámetro de solubilidad global superior a aproximadamente 8,5 o un parámetro de solubilidad de complejos superior a 1 y un parámetro de fuerza de campo superior a 8. Los ejemplos de disolventes polares que satisfacen el parámetro de solubilidad mínimo deseado son tolueno (8,91), benceno (9,15), xilenos (8,85), y tetrahidrofurano (9,52). Los disolventes polares preferidos utilizados en los ejemplos que siguen son el tolueno y el tetrahidrofurano.

En caso de desorción del disolvente, el disolvente y la corriente descartada de la torre adsorbente se envía a una unidad de fraccionamiento 70 dentro de los límites de la batería. La corriente de disolvente recuperado 72 se recicla de nuevo a las torres adsorbentes 22 para su reutilización. La corriente de fondo 71 de la unidad de fraccionamiento 70 se puede enviar a otros procesos de refinería, tales como las instalaciones de mejora de residuo, incluyendo una planta de hidroprocesamiento, de coquización, de asfalto, o se puede utilizar directamente en la mezcla de petróleo combustible.

En el caso de un lecho en suspensión como se muestra en la Figura 3. El material de alimentación y los adsorbentes se introducen a la columna de suspensión 22 de la parte inferior por una bomba y a continuación se introducen en aparato de filtración 90 para separar el adsorbente sólido de la corriente de líquido tratado (30). La corriente de líquido (30) se envía a la unidad de craqueo catalítico de fluidos 50. El adsorbente sólido se lava por disolventes o corrientes de refinería tales como nafta, diésel, tolueno, acetona, cloruro de metileno, xileno, benceno o tetrahidrofurano, en el intervalo de temperatura de 20 °C a 205 °C. La mezcla de disolventes (92) se fracciona en la unidad de fraccionamiento 70 y se recicla de vuelta al aparato de filtración (90) para su reutilización.

La corriente de hidrocarburo extraído (71) de la unidad de fraccionamiento (70) se envía entonces a otros procesos de refinería, tales como las instalaciones de mejora de residuos incluyendo una planta de hidroprocesamiento, de coquización, de asfalto o se utiliza directamente en la mezcla de petróleo combustible.

Ejemplo 1: Pretratamiento del petróleo desmetalizado

Se utilizó arcilla de atapulgita con 108 m²/g de área de superficie y 0,392 cm³/g de volumen de poros como adsorbente para eliminar el nitrógeno y los APN en una corriente de petróleo desmetalizado. El DMO virgen contenía el 85,23 % en peso de carbono, el 11,79 % en peso de hidrógeno, el 2,9 % en peso de azufre y 2150 ppm en peso de nitrógeno, el 7,32 % en peso de RMC, el 6,7 % en peso de compuestos aromáticos tetra+ tal como se mide por un método UV. El punto de ebullición intermedio de la corriente de DMO era de 614 °C, medido por el método ASTM D-2887. El petróleo desmetalizado se mezcla con una corriente de carrera recta de nafta que hierve en el intervalo de 36 a 180 °C que contiene el 97 % en peso de parafinas, siendo el resto compuestos aromáticos y naftenos en una relación en % en volumen:volumen de 1:10 y se pasa a la columna de adsorción que contiene arcilla de atapulgita a 20 °C. El tiempo de contacto para la mezcla fue de 30 minutos. La fracción de nafta se separó por destilación y se recogió el 94,7 % en peso de DMO tratado. Los rendimientos de las fracciones 1 y 2 descartadas del proceso, que se separaron por destilación del adsorbente con tolueno y tetrahidrofurano, respectivamente, fueron del 3,6 y el 2,3 % en peso. Después del proceso de tratamiento, el 75 % en peso de nitrógeno orgánico, el 44 % en peso de RMC, el 12 % en peso de azufre y el 39 % en peso de compuestos aromáticos tetra+ se retiraron de la muestra de DMO. No se observaron cambios en las características del punto de ebullición de la muestra de DMO según lo determinado por la norma ASTM D2887 y se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 1

°C	IBP	5 % en V	10 % en V	30 % en V	50 % en V	70 % en V	80 % en V	85 % en V
DMO	355	473	506	571	614	651	673	690
DMO tratado	360	472	505	569	611	648	671	691

El descarte de los compuestos aromáticos poli-nucleares pesados, que son deficientes en hidrógeno y ricos en azufre y nitrógeno, aumentó el contenido de hidrógeno del DMO tratado por el 0,5 % en peso. El contenido de compuestos aromáticos de la corriente de DMO se midió por espectroscopia UV y se resume a continuación como compuestos aromáticos tetra+, penta+, hexa+, hepta+ en términos de mmol/100 g de muestra de DMO. Los compuestos aromáticos tetra+ contienen moléculas aromáticas con un número de anillos igual a y superior a 4. Los compuestos aromáticos penta+ contienen moléculas aromáticas con un número de anillos igual a y superior a 5, etc. La cantidad de extracción de compuestos aromáticos aumentó con el aumento de tamaño del anillo de las moléculas aromáticas, lo que indica que el proceso es más selectivo en la eliminación de moléculas grandes.

Tabla 2

Tipo de compuestos aromáticos		DMO	DMO tratado	% de extracción
Compuestos aromáticos tetra+	mmol/100 g	29,35	18,50	37
Compuestos aromáticos penta+	mmol/100 g	10,93	5,55	49
Compuestos aromáticos hexa+	mmol/100 g	4,87	2,09	57
Compuestos aromáticos hepta+	mmol/100 g	2,50	0,90	64

La siguiente tabla resume los rendimientos y el análisis elemental del DMO tratado y las corrientes descartadas.

Tabla 3

	Rendimientos en % en peso	Carbono en % en peso	Hidrógeno en % en peso	Azufre en % en peso	Nitrógeno en ppm en peso
DMO	100,0	85,22	11,23	3,31	2150
DMO tratado	94,7	85,23	11,79	2,90	530

	Rendimientos en % en peso	Carbono en % en peso	Hidrógeno en % en peso	Azufre en % en peso	Nitrógeno en ppm en peso
Descarte 1	3,6	84,90	9,42	5,22	24600
Descarte 2	2,2	84,95	9,66	4,31	42300

Ejemplo 2: Pretratamiento de gasóleo de vacío

También se usó arcilla de atapulgita, cuyas propiedades se dan en el Ejemplo 1, como adsorbente para eliminar el nitrógeno y los APN en un gasóleo de vacío. El gasóleo de vacío contenía el 85,40 % en peso de carbono, el 12,38 % en peso de hidrógeno, el 2,03 % en peso de azufre y 1250 ppm en peso de nitrógeno, el 0,33 % en peso de RMC, el 3,5 % en peso de compuestos aromáticos tetra+ medidos por el método UV. El gasóleo de vacío se mezcla con la corriente de destilación de nafta que hierve en el intervalo de 36 a 180 °C que contiene el 97 % en peso de parafinas siendo el resto compuestos aromáticos y naftenos en una relación de % en volumen:volumen de 1:5 y se pasa a la columna de adsorción que contiene arcilla de atapulgita a 20 °C. El tiempo de contacto para la mezcla fue de 30 minutos. La fracción de nafta se separó por destilación y se recogió el 97,0 % en peso de VGO tratado. Los rendimientos de las fracciones 1 y 2 descartadas del proceso, los se separaron por destilación del adsorbente por tolueno y tetrahidrofurano, fueron del 1,6 y 1,4 % en peso, respectivamente. Después del proceso de tratamiento, el 72 % en peso de nitrógeno orgánico, el 2 % en peso de azufre, el 10,9 % en peso de compuestos aromáticos tetra+ y el 50,4 % en peso de compuestos aromáticos hepta+ se retiraron de la muestra de VGO. No se observó cambio en las características del punto de ebullición tras el tratamiento de la corriente de VGO.

Tabla 4

	IBP	5 % en V	10 % en V	30 % en V	50 % en V	70 % en V	90 % en V	95 % en V	100 % en V
VGO	321	359	381	440	483	522	571	591	656
VGO tratado	330	365	385	441	481	520	569	588	659

La eliminación de compuestos aromáticos aumentó con el aumento del tamaño del anillo de las moléculas aromáticas, lo que indica que el proceso es selectivo en la eliminación de moléculas grandes.

Tabla 5

Tipo de compuestos aromáticos		VGO	VGO tratado	% de eliminación
Compuestos aromáticos tetra+	mmol/100 g	14,19	12,64	10,90
Compuestos aromáticos penta+	mmol/100 g	3,56	2,72	23,64
Compuestos aromáticos hexa+	mmol/100 g	1,18	0,81	31,17
Compuestos aromáticos hepta+	mmol/100 g	0,46	0,23	50,38

El descarte de los compuestos aromáticos polinucleares pesados, que son deficientes en hidrógeno y ricos en azufre y nitrógeno, aumentó el contenido de hidrógeno del VGO tratado por el 0,06 % en peso. Los datos aromáticos del VGO se dan en la siguiente tabla que resume el balance de material y de elementos para el proceso.

Tabla 6

	Carbono,% en peso	Hidrógeno,% en peso	Azufre,% en peso	Nitrógeno, ppm en peso
VGO	85,51	12,20	2,03	1250
tratado VGO	85,49	12,26	2,00	351
Descarte 1	86,58	8,03	3,58	17500
Descarte 2	84,64	9,45	3,72	21000

Ejemplo 3: Tratamiento de petróleo diésel pesado

Petróleo diésel pesado que contiene el 85,2 % en peso de carbono, el 12,69 % en peso de hidrógeno, el 1,62 % en peso de azufre y 182 ppm en peso de nitrógeno, se somete al proceso de tratamiento de la invención utilizando una columna de adsorción a 20 °C a un LHSV de 2 h⁻¹. El rendimiento del gasóleo pesado tratado previamente fue del 98,6 % en peso. El rendimiento para el proceso de descarte de las fracciones 1 y 2, que se separó por destilación con tolueno y tetrahidrofurano, respectivamente, en una relación de disolvente a petróleo de 4:1 en % en V, fue del 1,0 % y el 0,4 % en peso. Las curvas de destilación ASTM D2887 para el gasóleo pesado, el gasóleo pesado tratado, la fracción de descarte 1 que se desorbe del adsorbente por tolueno, y la fracción de descarte 2 que se desorbe del adsorbente por tetrahidrofurano, se muestran en la Tabla a continuación. El proceso de tratamiento no modificó las características de destilación del gasóleo pesado. Las fracciones de descarte 1 y 2 son de naturaleza pesada con FBP de 302 y 211 °C más alta que la del gasóleo pesado de los materiales de alimentación. El proceso elimina las colas pesadas de la fracción de petróleo diésel, que no es perceptible cuando se analiza el gasóleo pesado. Las fracciones pesadas derivadas del gasóleo pesado se transfieren durante la destilación y no se pueden detectar cuando la muestra se analiza por destilación ASTM D2887 debido a su pequeña cantidad.

Tabla 7

Corrientes	IBP	5 % en V	10 % en V	30 % en V	50 % en V	70 % en V	90 % en V	95 % en V	FBP
Gasóleo pesado	84	210	253	322	360	394	440	460	501
Gasóleo pesado tratado	36	215	254	320	359	394	441	461	501
Descarte 1 del proceso	267	322	342	385	420	451	497	535	803
Descarte 2 del proceso	285	334	354	397	427	455	494	514	613

Las fracciones de petróleo diésel se caracterizan además por cromatografía de gases bidimensional. El cromatógrafo de gas utilizado en la especiación de azufre fue un Hewlett-Packard 6890 Series GC (Hewlett-Packard, Waldbron, Alemania), equipado con un FID y un SCD equipado con un quemador de cerámica (sin llama), que es un detector de quimioluminiscencia de azufre Sievers Modelo 350 (Sievers, Boulder, CO, EE. UU.). Este método determina los compuestos de la clase de azufre basado en el número de carbono. Para simplificar los resultados, los compuestos de azufre se combinaron como sulfuros (S), tioles (Th), di-sulfuros (DS), tiofenos (T), benzo-tiofenos (BT), nafta-benzo-tiofenos (NBT), di-benzo-tiofenos (DiBT), nafta-di-benzo-tiofenos (NDiBT), benzo-nafta-tiofenos (BNT), nafta-benzo-nafta-tiofenos (NBNT), di-nafta-tiofenos y los compuestos de azufre que están sin identificar (incógnitas). El contenido total de azufre del gasóleo pesado es del 1,8 % en peso. La mayoría de los compuestos de azufre en los gasóleos pesados eran benzo-tiofenos (41,7 % en peso del total de azufre) y di-benzo-tiofeno (35,0 % en peso del total de azufre). Los derivados de nafta de los benzo- o dibenzotiofenos, que son la suma de NBT, NDiBT, BNT, NBNT y DiNT, son el 16,7 % en peso del azufre total presente. El proceso eliminó solamente el 0,05 % en peso del azufre del gasóleo pesado. Aunque la eliminación de azufre fue insignificante, las fracciones descartadas contenían una alta concentración de compuestos de azufre como se muestra en la siguiente Tabla. El gasóleo pesado tratado contiene menos derivados de nafta, que son de naturaleza aromática. La mayoría del azufre presente en las fracciones de descarte 1 y 2 son derivados de nafta de azufre.

Tabla 8

N.º	Tipo de azufre		HDO	HDO tratado	Descarte 1	Descarte 2
	Azufre total	% en peso	1,82	1,77	4,8	4,41
1	S, Th, DS	% en peso de S	4,5	3,0	1,1	10,1
2	T	% en peso de S	2,1	2,0	0,9	4,9
3	BT	% en peso de S	41,7	45,0	10,9	14,6
4	NBT	% en peso de S	4,9	4,1	3,8	16,2
5	DiBT	% en peso de S	35,0	36,1	38,1	28,3
6	NDiBT	% en peso de S	4,8	3,4	9,5	10,6
7	BNT	% en peso de S	6,0	5,5	25,9	11,2
8	NBNT	% en peso de S	0,7	0,7	5,4	2,7
9	FUERZA DE	% en peso de S	0,3	0,2	4,4	0,9
10	incógnitas	% en peso de S	0,1	0,1	0,1	0,6
	Naftos (4 + 6 + 7 + 8 + 9)		16,6	13,8	48,9	41,6

El gasóleo pesado contenía 223 ppm en peso de nitrógeno, el 75 % de las cuales se eliminó en el proceso de tratamiento. Las fracciones de descarte 1 y 2 contenían altas concentraciones de compuestos de nitrógeno (11.200 y 14.900 ppm en peso, respectivamente). Las especies de nitrógeno también se analizaron mediante técnicas de especiación de cromatografía de gases. Los análisis de especiación de nitrógeno se llevaron a cabo utilizando un cromatógrafo HP 6890 (Agilent Technologies) con un detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (DQN). La GC-DQN se realizó utilizando una columna no polar (DB1, 30m 0,32mm ID 0,3 micras de espesor de película) de J & W Scientific, CA., EE.UU.

La cantidad de indoles más quinolinas y carbazol en el gasóleo pesado eran 2 y 1 ppm en peso, respectivamente, y se eliminaron por completo por el tratamiento. La mayoría del nitrógeno presente en el gasóleo pesado estaba como compuestos de carbazol con 3 o más anillos de alquilo. El proceso de tratamiento elimina el 71,5 % en peso de los carbazoles C3 presentes. Los carbazoles C1 y C2 estaban presentes a bajas concentraciones y se extraen a una velocidad del 92,1 y 86,5 %, respectivamente. En contraste con el azufre, el proceso era selectivo en la eliminación de los compuestos de nitrógeno.

Tabla 9

Nitrógeno total (ppm en peso)	HGO	HGO tratado	Eliminación
	ppm en peso	ppm en peso	%
Nitrógeno total	223	60	73,1
Indoles + quinolinas	2,0	0,0	

Nitrógeno total (ppm en peso)	HGO	HGO tratado	Eliminación
	ppm en peso	ppm en peso	%
carbazol	1,0	0,0	100,0
Carbazoles C1	3,8	0,3	92,1
Carbazoles C2	13,3	1,8	86,5
Carbazoles C3+	202,9	57,9	71,5

Se observó un cambio leve en la concentración aromática del gasóleo pesado tratado en comparación con el no tratado. Las fracciones de descarte muestran altas concentraciones de aromaticidad, en comparación con los materiales de alimentación, lo que indica que los compuestos aromáticos poli-nucleares pesados se retiraron de los materiales de alimentación durante el tratamiento.

Tabla 10

Aromáticos UV		HGO	HGO tratado	Descarte 1	Descarte 2
Mono	% en peso	5,5	5,4	13,2	11,3
Di	% en peso	3,8	3,8	5,4	3,7
Tri	% en peso	2,9	2,7	14,9	6,0
Tetra+	% en peso	1,5	1,2	16,2	9,5
Total		13,7	13,1	49,7	30,5

Ejemplo 4: Tratamiento de crudo pesado en una columna suspensión

Un petróleo pesado que contiene el 84,63 % en peso de carbono, el 11,96 % en peso de hidrógeno, el 3,27 % en peso de azufre y 2500 ppm en peso de nitrógeno, se pone en contacto con la arcilla de atapulgita en un recipiente que simula una columna de suspensión a 40 °C durante 30 minutos. Se filtró entonces la mezcla en suspensión y la mezcla sólida se lavó con una corriente de nafta de carrera recta que hierve en el intervalo de 36 a 180 °C que contiene el 97 % en peso de parafinas, el resto que es aromáticos y naftenos a una relación de petróleo a solvente de 1:5 en % de V:V. Después del fraccionamiento de la corriente de nafta, se recogió el 90,5 % en peso del producto. El producto tratado de suspensión-adsorbente contenía el 12,19 % en peso de hidrógeno (1,9 % de aumento), el 3,00 % en peso del azufre (8 % en peso de disminución) y 1445 ppm en peso de nitrógeno (42 % en peso de disminución). El adsorbente se lavó adicionalmente con tolueno y tetrahidrofurano a una relación de petróleo a solvente de 1:5 en % de V:V y se obtuvieron el 7,2 y 2,3 % en peso de fracciones de descarte, respectivamente. El análisis de las fracciones de descarte fue como sigue:

Tabla 11

Fracción	Carbono, % en peso	Hidrógeno, % en peso	Azufre, % en peso	Nitrógeno, % en peso
Descarte 1	84,11	10,32	5,05 %	0,55 %
Descarte 2	84,61	9,17	5,05 %	1,08 %

Mejora de calidad

La corriente de alimentación y las fracciones separadas se analizaron para determinar el contenido orgánico total de nitrógeno, azufre y compuestos aromáticos, donde el contenido de compuestos aromáticos se determinó como compuestos mono-, di-, tri-, y tetra+ aromáticos. Los compuestos mono-aromáticos contienen un solo anillo, mientras que los compuestos di-, tri- y tetra-aromáticos contienen dos, tres y cuatro anillos, respectivamente. Los compuestos aromáticos con más de cuatro anillos aromáticos se combinan en una fracción a la que se hace referencia como compuestos aromáticos tetra+ para el propósito de esta descripción. El proceso de pretratamiento de adsorción reduce el contenido aromático tetra+ en un 1-2 por ciento en peso. Las fracciones extraídas contenían mayores concentraciones de los compuestos poliaromáticos. Específicamente, contenía cuatro (4) veces los compuestos aromáticos tetra+ en la fracción limpia. Las fracciones también contenían una mayor concentración de nitrógeno orgánico total que el petróleo desmetalizado virgen. El petróleo desmetalizado virgen contenía 2000 ppm en peso de nitrógeno orgánico total y la fracción extraída contenía 4000-10.500 ppm en peso de nitrógeno orgánico total. La eliminación de nitrógeno del petróleo desmetalizado estaba en el intervalo del 50-80 por ciento en peso.

El proceso de tratamiento también mejoró la calidad del petróleo en términos de azufre orgánico total, que se reduce en un 20-50 por ciento en peso. El contenido de hidrógeno del petróleo desmetalizado también mejoró en al menos el 0,50 por ciento en peso con los compuestos aromáticos.

El tipo de disolvente/adsorbente utilizado en el proceso afecta a la velocidad de eliminación de nitrógeno. Por lo tanto, se muestra un intervalo del 50-80 % para la tasa de eliminación de nitrógeno. La diferencia en la velocidad de eliminación es una función de la polaridad del disolvente, la estructura adsorbente, tales como el volumen de poro, la acidez y los sitios disponibles.

Mejora del proceso

El petróleo desmetalizado virgen y el petróleo desmetalizado tratado se sometieron a hidrocrackeo en una planta piloto de hidrocrackeo para determinar el efecto del proceso de tratamiento de materiales de alimentación en las operaciones de hidrocrackeo con dos tipos de catalizadores de hidrocrackeo comerciales que simulan la unidad de hidrocrackeo comercial en funcionamiento. El primer catalizador era una primera etapa de un catalizador de hidrotratamiento comercial diseñado para hidrodesnitrogenar, hidrodesulfurar y el craqueo de fracciones que hierven por encima de 370 °C. El proceso de hidrocrackeo simulado estaba en una configuración de flujo en serie en la que los productos del primer catalizador se enviaron directamente al segundo catalizador sin separaciones.

El efecto de tratamiento de la corriente de alimentación se determinó por la conversión de hidrocarburos que hierven por encima de 370 °C. La tasa de conversión se define como uno menos los hidrocarburos convertidos que hierven por encima de 370 °C dividido por los hidrocarburos que hierven por encima de 370 °C en la corriente de alimentación. La conversión de hidrocarburos que hierven por encima de 370 °C, la temperatura operativa de hidrocrackeo, y la velocidad espacial horaria de líquido se utilizan para calcular la temperatura operativa necesaria para la consecución del 80 % en peso de conversión de las fracciones que hierven por encima de 370 °C utilizando la relación de Arrhenius.

El petróleo desmetalizado tratado resultó en al menos 10 °C más de reactividad que el petróleo desmetalizado virgen, indicando de este modo la eficacia del proceso de tratamiento de los materiales de alimentación. La reactividad, que se puede traducir en la duración del ciclo más largo para el catalizador, puede resultar en al menos un año de duración del ciclo para las operaciones de hidrocrackeo, o el procesamiento de más material de alimentación, o el tratamiento de corrientes de alimentación más pesadas, aumentando el contenido de petróleo desmetalizado de la corriente de alimentación total de hidrocrackeo.

La corriente de alimentación tratada también produjo productos de mejor calidad. Por ejemplo, los puntos de humo de queroseno fueron 22 y 25, respectivamente, con los petróleos desmetalizados virgen y tratado. La mejora también puede equipararse a una reducción del 20 % al 35 % en el volumen de catalizador necesario en la unidad de nuevo diseño. Como será evidente para los expertos en la técnica, esto representa un ahorro sustancial de costes en términos de costes de capital y operativos.

El gasóleo pesado derivado de los petróleos de crudo ligero árabe con la destilación ASTM D86 al 5 % en volumen de los puntos 210 y el 95 % en volumen del punto 460 se trató previamente con arcilla de atapulgita a 20 °C y una LHSV de 2 h⁻¹ y se trató con hidrógeno sobre un catalizador comercial que contiene Co y Mo sobre un soporte a base de alúmina. El efecto del pretratamiento se midió mediante el control de la tasa de eliminación de azufre y la temperatura operativa requerida por la consecución de 500 ppm en peso de azufre en la corriente de producto. El gasóleo pesado previamente tratado requiere una temperatura operativa 11 °C más baja en comparación con el gasóleo pesado sin tratar. Esto se traduce en un requisito en volumen de catalizador un 30 % menor en el tratamiento con hidrógeno para alcanzar el mismo nivel de eliminación de azufre.

Se llevaron a cabo ensayos para determinar la reactividad de la corriente de alimentación en las operaciones de craqueo catalítico de fluidos sobre un catalizador comercial equilibrado. Se utilizaron dos tipos de materiales de alimentación. En el primer ensayo, se utilizó el gasóleo de vacío de carrera recta. El gasóleo de vacío limpio o tratado previamente resultó en al menos un aumento del 8 % en peso en la conversión. Al mismo nivel de conversión, la corriente de alimentación tratada previamente produjo al menos un 2 % en peso más gasolina y un 1,5 % en peso menos de coque, mientras que los rendimientos de gas seco (C₁-C₂), de los petróleos de ciclo ligero y de ciclo pesado se mantuvieron en los mismos niveles de conversión.

En el segundo ejemplo, se usó petróleo desmetalizado. En comparación con el petróleo virgen, el petróleo desmetalizado tratado previamente produjo un 2-12 % en peso de conversión adicional. El gas total (hidrógeno, C₁-C₂) producido fue un 1 % en peso menos con el petróleo desmetalizado tratado previamente a un nivel de conversión del 70 % en peso. El rendimiento de gasolina fue un 5 % en peso mayor con el petróleo desmetalizado tratado previamente, mientras que los rendimientos del petróleo de ciclo ligero (LCO) y del petróleo de ciclo pesado (HCO) siguen siendo los mismos. El coque producido fue un 3 % en peso menos con el petróleo desmetalizado tratado previamente. El índice de octano investigado fue de 1,5 punto más alto a niveles de conversión del 70 % en peso para la gasolina producida a partir del petróleo desmetalizado tratado.

El proceso de la invención y sus ventajas se han descrito en detalle y se han ilustrado con varios ejemplos. Sin embargo, como será evidente a partir de esta descripción para un experto normal en la técnica, se pueden hacer otras modificaciones y el alcance completo de esta invención ha de estar determinado por las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para el tratamiento de una corriente de alimentación a una unidad de craqueo catalítico de fluidos (CCF), que incluye compuestos que contienen nitrógeno y compuestos APN, estando la corriente de alimentación seleccionada del grupo que consiste en petróleo desmetalizado, petróleo desasfaltado, gasóleos del coquizador, gasóleos de viscosidad reducida, petróleos pesados de craqueo catalítico de fluidos y mezclas de los mismos, comprendiendo el proceso y estando caracterizado por:
 - 10 (a) introducir la corriente de alimentación directamente en el puerto de entrada de al menos una columna que contiene un material adsorbente seleccionado del grupo que consiste en arcilla de atapulgita, alúmina, gel de sílice y carbón activado;
 - (b) el mantenimiento de la corriente de alimentación en contacto con el material adsorbente para adsorber los compuestos que contienen nitrógeno y APN sobre el material adsorbente, mientras se mantiene la al menos una columna a una presión en el intervalo de 1 kg/cm² a 30 kg/cm² y una temperatura en el intervalo de 20 °C a 15 250 °C;
 - (c) retirar continuamente la corriente de alimentación tratada de la al menos una columna;
 - (d) dirigir la corriente de alimentación tratada a una entrada de una unidad de CCF;
 - (e) desorber los compuestos que contienen nitrógeno y APN adsorbidos para regenerar el material adsorbente;
 - 20 y (f) volver a utilizar el material adsorbente regenerado en las etapas (a)-(e) anteriores.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el material adsorbente se empaqueta en al menos una columna de lecho fijo y está en forma de gránulos, esferas, extruidos o formas naturales y el tamaño está en el intervalo de malla 4-60.
3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende además;
 - 30 (a) hacer pasar la corriente de alimentación a través de la primera de dos columnas de relleno;
 - (b) transferir la corriente de alimentación de la primera columna a la segunda columna, mientras se interrumpe el paso a través de la primera columna;
 - (c) desorber y eliminar los compuestos que contienen nitrógeno y APN del material adsorbente en la primera columna para regenerar así el material adsorbente;
 - (d) transferir la corriente de alimentación de la segunda columna a la primera columna, mientras se interrumpe el flujo de la corriente de alimentación a través de la segunda columna;
 - 35 (e) desorber y eliminar los compuestos que contienen nitrógeno y APN del material adsorbente en la segunda columna para regenerar así el material adsorbente; y
 - (f) repetir las etapas (a)-(d), con lo que el procesamiento de la corriente de alimentación es continuo.
- 40 4. El proceso de la reivindicación 1 que comprende:
 - (a) mezclar la corriente de alimentación con el material adsorbente para formar una suspensión;
 - (b) hacer pasar la mezcla en suspensión a través de la al menos una columna;
 - (c) pasar la mezcla a un aparato de filtración y filtrar la corriente de alimentación tratada para separarla del material adsorbente;
 - 45 (d) tratar el filtrado con un disolvente en el aparato de filtración para desorber y eliminar los compuestos que contienen nitrógeno y APN del material adsorbente para regenerar así el material adsorbente; e
 - (e) suministrar la mezcla de corriente de disolvente a un fraccionador para recuperar el disolvente y la fracción de compuestos que contienen nitrógeno y poliaromáticos.

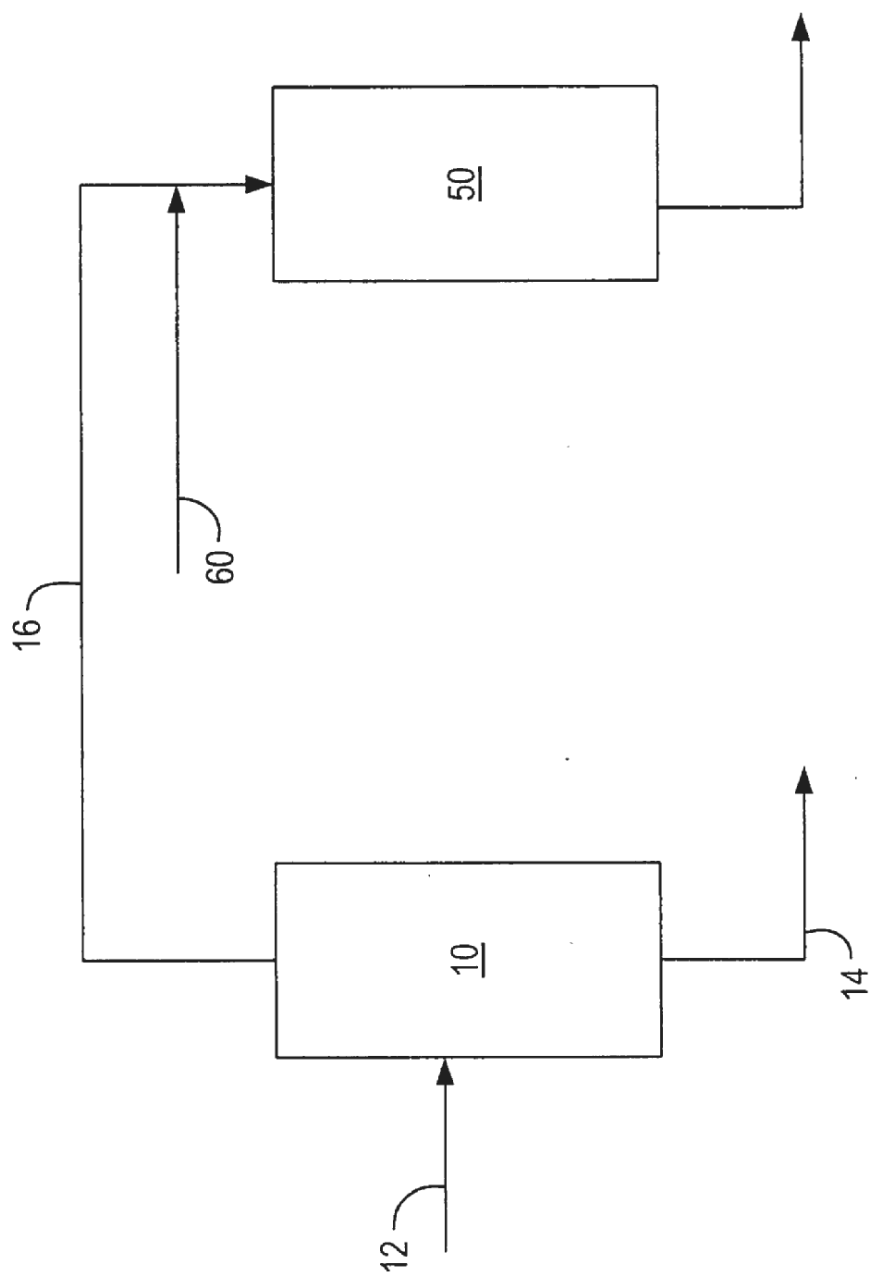


FIG. 1

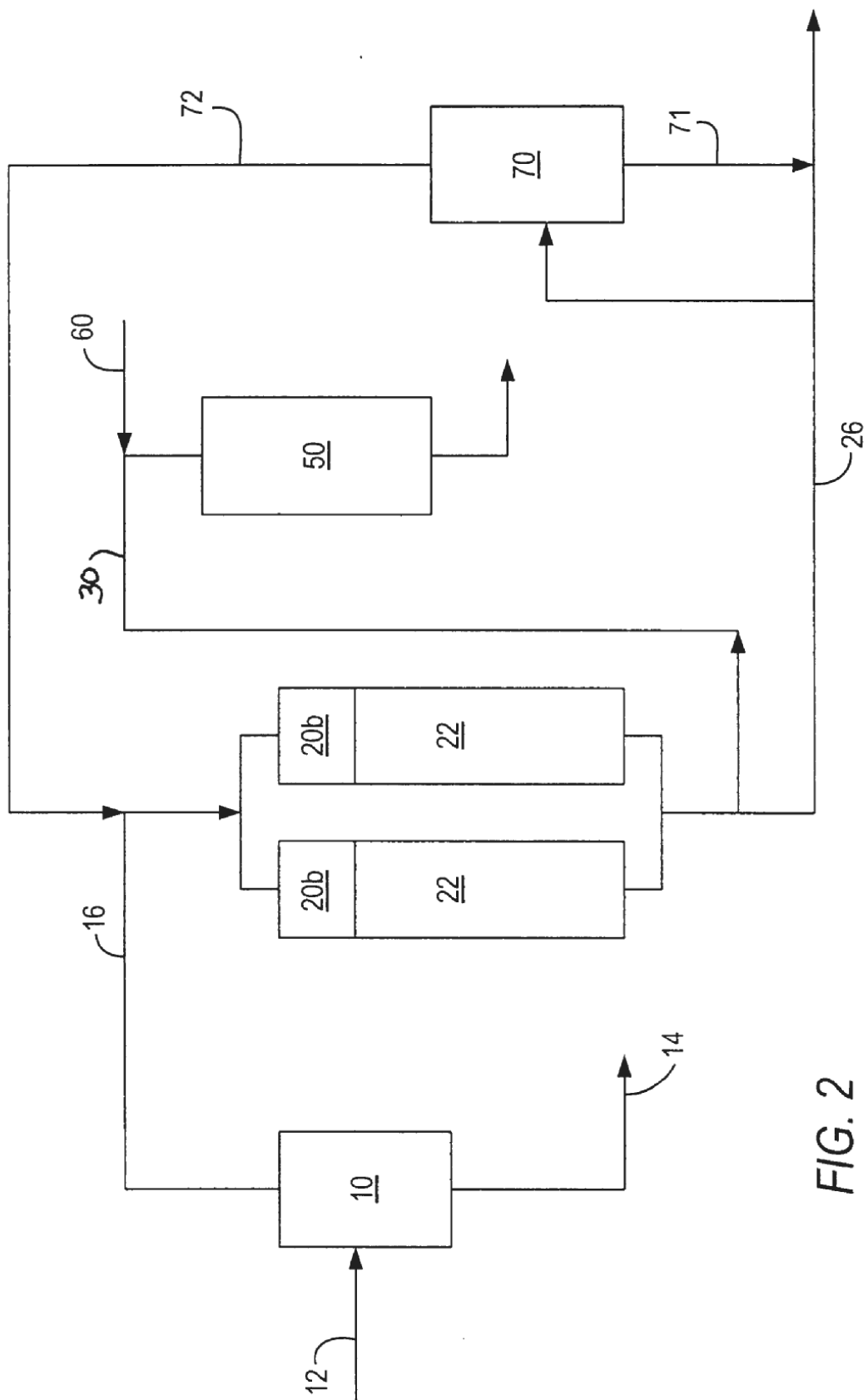


FIG. 2

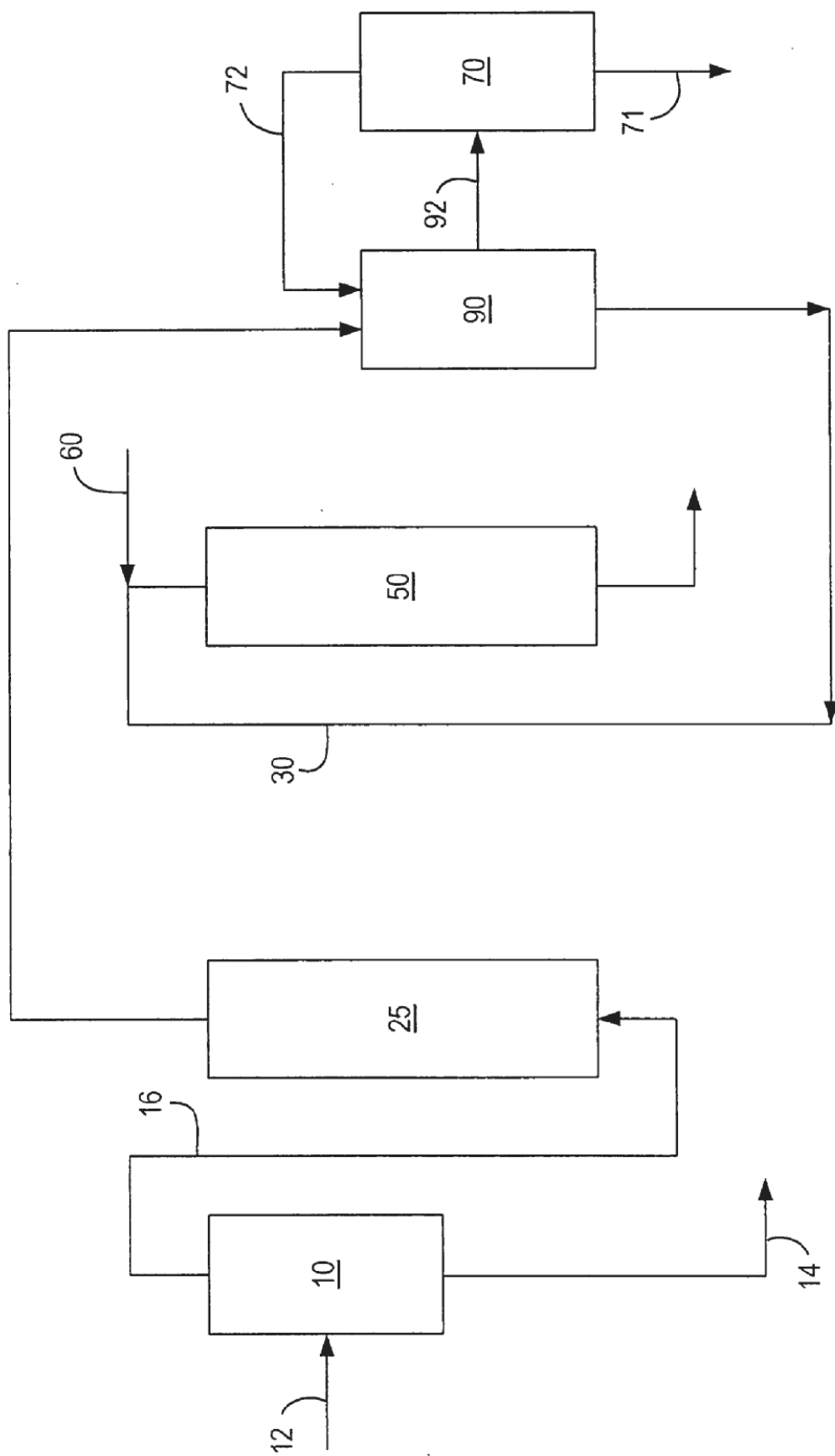


FIG. 3