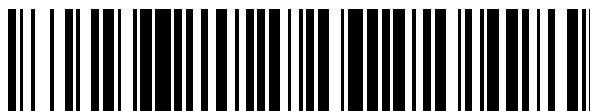


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 425**

51 Int. Cl.:

C10G 47/26 (2006.01)

C10G 47/02 (2006.01)

B01J 27/16 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2005 E 05107538 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 1754770**

54 Título: **Proceso para la hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonado pesado.**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.07.2017

73 Titular/es:

**RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM (50.0%)
Industry (RIPI) Pazhooheshgah Bulevard Old
Qom Road
18799 Tehran, IR y
NTI COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SALAMBEK NAIBOVICH KHADJIEV;
KHUSAIN MAGAMEDOVICH KADIEV;
VAHID KHUMAIDOVICH MEZHIDOV;
JAMSHID ZARKESH;
REZA HASHEMI y
SEYED KAMAL MASOUDIAN TOROGHI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 621 425 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 hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonado pesado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonado pesado que comprende un catalizador para producir productos de hidrocarburos de punto de ebullición más bajos. En particular, dicho proceso se puede utilizar para los residuos de alto punto de ebullición del refinado del petróleo (asfaltenos, los residuos de vacío y la destilación bajo presión de petróleo, y materiales poco útiles y pesados de procesos termocatalíticos), petróleo pesado, asfalto natural, y arenas que contienen asfalto. También se puede utilizar en las industrias de la refinería de petróleo para la producción de gas, fracciones de 10 gasolina, gasóleo de destilación, concentrado de metales que contienen cenizas y fertilizantes químicos.

Antecedentes de la invención

15 Existe un interés sustancial en la industria del petróleo en convertir materiales de alimentación hidrocarbonado pesado a líquidos de punto de ebullición más bajos. La hidrogenación de petróleo pesado se utiliza para aumentar el grado de hidrocarburos pesados. De acuerdo con un proceso de este tipo, los hidrocarburos pesados se convierten en productos más ligeros y líquidos de destilado intermedios de puntos de ebullición más bajos. Se utilizan catalizadores heterogéneos, tales como sulfuros de Co, Mo o Ni sobre un soporte de óxido de aluminio.

20 Los componentes de alto peso molecular del petróleo crudo, adsorbidos por la superficie del catalizador, tapan los poros y los sitios activos del catalizador, y por lo tanto reducen gravemente la actividad de una reacción de hidrogenación. Los compuestos de asfalto y organometálicos de petróleo crudo se separan, se depositan sobre la superficie del catalizador y desactivan el catalizador. Cuanto más pesado es el hidrocarburo, más corta se hace la vida útil del catalizador. Uno de los requisitos para este tipo de procesos es mantener siempre una alta presión parcial de hidrógeno.

25 La patente de Estados Unidos 4.637.870 describe un método de hidrogenación de refinería, en el que se añade un catalizador que contiene fósforo y molibdeno a una solución acuosa. Durante este proceso, el ácido fosfórico cambia a ácido fosfo-molibdico. Esta solución se mezcla con hidrocarburos para obtener la solución primaria del catalizador. La solución primaria resultante se deshidrata y se sulfura, se añade al material de alimentación (petróleo pesado o residuo pesado), y después se introduce en el reactor para que comience la reacción de hidrogenación. Durante el proceso mencionado, se utiliza ácido fosfo-molibdico comercial de una relación atómica de P/Mo de 0,08 hasta 1/0,1 hasta 1. Se añade ácido fosfomolibdico para reducir el coque resultante, dicha relación en la solución debe ser de 30 0,12 hasta 1/0,45 hasta 1.

El inconveniente de este método es la alta cantidad de coque producido, dificultades con la preparación del catalizador y la adición de catalizador al material de alimentación antes de entrar al reactor. Aún más, el catalizador utilizado es muy caro y hace que el método sea poco económico.

35 La patente de Estados Unidos 4.659.454 se refiere a un método para el hidrocrqueo de petróleo pesado en el que más del 75 % de las fracciones cuyos puntos de ebullición son superiores a 400 °C se mezclan con el 5 al 50 % de fracciones de destilación con puntos de ebullición de 150-400 °C. Los compuestos de elementos de los metales de transición IV, V, VI, VII, y VIII que están presentes en esta mezcla se descompondrán como resultado de calentar. Se añade el catalizador sólido de zeolita ácida a la alimentación en una cantidad igual del 0,1 al 10 por ciento en peso de la alimentación. Dicho proceso se realiza a 250 a 500 °C, bajo una presión de 25 a 50 MPa en un reactor de 40 mezcla o de flujo pistón con una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a 10 h⁻¹.

Las desventajas de este método son la aplicación de altas presiones en dicho método (más de 25 MPa) y la consiguiente necesidad de equipos especiales, la producción relativamente baja de fracciones de hidrocarburos ligeros y también la falta de una buena solución para la regeneración del catalizador y la separación de los metales presentes en el material de alimentación.

45 En el documento FR 2631631 se describe otro método, en el que el proceso de hidrogenación se realiza a 430 °C usando sulfuros de metales de transición, y suspendiendo el material de alimentación.

El catalizador de dicho método se prepara como sigue.

- compuestos metálicos de elementos VIB, VIIB, y VIII, tales como Mo, ácido fosfomolibdico y una sal de ácido fosfomolibdico se mezclan con el asfalto y polisulfuros orgánicos que contienen materiales de alimentación.

ES 2 621 425 T3

- La mezcla resultante se calienta en presencia de gas hidrógeno y bajo una presión de 0,5 a 20 MPa y una temperatura de 260-450 °C.
- El catalizador concentrado resultante se añade al material de alimentación.

5 Los problemas de dicho método son las dificultades con la preparación del catalizador, la necesidad de aplicación de polisulfuros, que hace que la tecnología sea difícil y costosa, y la falta de una solución adecuada para la regeneración del catalizador.

La patente de Estados Unidos 5.039.392 alteró el método descrito anteriormente usando azufre como el elemento sulfurante en la preparación de la solución de catalizador concentrada primaria.

Este método incluye:

10 La dispersión de la solución acuosa de catalizador en la solución de hidrocarburo, la deshidratación, la sulfuración, la adición de la mezcla resultante a los materiales de alimentación y la introducción de la segunda mezcla resultante en el reactor para iniciar la reacción.

La cantidad de catalizador en dicho método es de aproximadamente 50 a 300 ppm, el coque producido (producto sólido) es de aproximadamente el 2 % y de al menos el 1,8 % en masa.

15 Los problemas de dicho método son la gran cantidad de coque producido, dificultades con la preparación del catalizador debido a las etapas de deshidratación y de vulcanización.

El documento WO 93/03117 describe la conversión de hidrogenación de hidrocarburos pesados a los productos de punto de ebullición inferior a 343-515 °C, usando hidrógeno (50 a 5000 psig -3447 a 34.473 kPa-) y la adición de catalizador concentrado, en el que dicho catalizador concentrado se prepara como sigue:

20 • La solución de catalizador primario se prepara mezclando fracciones de hidrocarburos de puntos de ebullición superiores a 570 °C con soluciones acuosas de compuestos metálicos II, III, IV, V, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica, de manera que la cantidad de metal en dicho material de alimentación es del 0,2 al 2 por ciento en masa.

25 • Al calentar el catalizador primario preparado de acuerdo con la primera etapa (sin la adición de hidrógeno) se sulfura a 275-425 °C con azufre elemental como agente de sulfuración.

Las desventajas de este método son la preparación de catalizador concentrado en condiciones especiales y de acuerdo con una etapa innecesariamente sofisticada, la aplicación de ácido fosfomolibdico caro y la falta de una solución para el problema de la regeneración del catalizador.

30 La patente de Estados Unidos 6.004.454 presenta otro método para el hidrocraqueo de petróleo pesado y residuo, en concreto, usando un catalizador de tipo dispersante que se dispersa en el material de alimentación. Dicho catalizador contiene el (2-15) por ciento en masa de Mo, el (0,1-2) por ciento en masa de Ni y el (0,1-3) por ciento en masa de fósforo. Los óxidos o sales de Mo y Ni se disuelven en agua para preparar el catalizador.

35 El petróleo y la materia prima principal (residuo pesado) sin procesar se mezclan con dicho catalizador, la mezcla se calienta y se introduce en el reactor. La reacción de hidrocraqueo se realiza a 380-460 °C y bajo una presión de 10 a 15 MPa. Dicho catalizador se añade en una cantidad tal que la concentración de dichos metales activos alcanza 150-1500 ppm. El rendimiento de las fracciones de destilación en este proceso es de aproximadamente el 70 % en masa, y principalmente libre de coque.

Las desventajas de este método son la baja cantidad de rendimiento de las fracciones de destilación, el alto costo del método debido al alto caudal del proceso y carecer de un método adecuado para la separación de catalizador.

40 La patente de RU 2146274 se refiere a un método para la conversión de hidrocarburos pesados crudos.

45 De acuerdo con este método, el catalizador se distribuye de manera uniforme a través del material de alimentación. El catalizador se prepara directamente en la zona de reacción de la emulsión formada mediante la mezcla del material de alimentación con la solución acuosa que contiene molibdato. La emulsión del catalizador (solución acuosa) en petróleo se prepara con antelación. El gas que contiene hidrógeno se introduce para ponerse en contacto con la emulsión preparada que resulta en la hidrogenación de la mezcla. La fracción ligera que contiene el 70 % de destilado reacciona a una temperatura de ebullición de hasta 500 °C y se refina por hidrogenación. Los productos de reacción se dividen en fracciones de destilado con temperaturas de ebullición de hasta 350 °C y

residuos superiores a 350 °C. En este caso, todos los residuos con la temperatura de ebullición superiores a 350 °C se queman para la regeneración del catalizador y la separación de los metales existentes en el material de alimentación.

5 El inconveniente de este método es la baja cantidad de productos de hidrogenación ligeros. Los índices ambientales y económicos de este método son bajos debido a que una cantidad considerable, el (1-40)% del residuo de hidrogenación, que contienen fracciones valiosas, se pierde cuando se calienta adicionalmente. Otra desventaja de este método es que los residuos con puntos de ebullición superiores a 350 °C regresan a dicho proceso de hidroconversión, aunque contiene materiales viscosos como el coque, los asfaltenos y el catalizador agotado, lo que reduce el rendimiento del proceso.

10 Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es superar o al menos reducir los inconvenientes anteriormente mencionados y proporcionar un proceso para la hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonada para producir productos de hidrocarburos de puntos de ebullición más bajos que trabajan de una manera eficiente y teniendo en cuenta el reciclado del catalizador.

15 El objeto se resuelve mediante un nuevo proceso para la hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonado pesado que comprende un catalizador para producir productos de hidrocarburos de puntos de ebullición más bajos, proceso que comprende las etapas de proceso que se definen en la reivindicación 1.

La presente invención propone un método de aumento de graduación por hidrogenación de hidrocarburos de alto API en los que:

- 20
- La conversión de dicho proceso es alta (más del 95 %).
 - No se forma coque debido al tipo del catalizador y también debido a la presencia de hidrógeno.
 - No hay la denominada "susceptibilidad" a la alimentación y su contenido en metales y materiales sólidos.
 - Debido a lo que acaba de mencionar, dicha alimentación no requiere operaciones de pretratamiento.
 - El rendimiento de disulfuración supera el 60 %.
- 25
- Los metales pesados se eliminan por completo del material de alimentación
 - Tiene un coste de construcción relativamente bajo, en comparación con las otras invenciones presentadas previamente.
 - Es realmente económico debido a su alta tasa de retorno.

30 Lo anterior, así como objetos adicionales, características y ventajas de la invención serán más fácilmente evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, que procede con referencia a los dibujos que acompañan.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra el diagrama general de una realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de una realización deseada del ciclo de conversión catalítica.

35 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un proceso para aumentar el grado por hidrogenación de hidrocarburos crudos de altos pesos moleculares y otros materiales que contienen los hidrocarburos presentes en los residuos de hidrocarburos en presencia de complejo catalizador en emulsión que comprende una mezcla de una solución acuosa de paramolibdato de amonio.

40 Los índices de seguridad medioambientales se optimizan mediante el aumento de la cantidad de los rendimientos de las fracciones de los destilados intermedios al aumentar la eficiencia de los catalizadores usados, la optimización del producto por disulfuración y la reducción de la cantidad de compuestos no convertidos en productos finales, que si

están presentes, causarán la formación de coque en los productos finales.

Lo siguiente se traduce en la optimización de los parámetros del proceso en dicha invención:

- 5 – La activación del material de alimentación por dispersión y aplicación de las especies que aumentan la liofilia del hidrocarburo pesado. El mantenimiento de la dispersión del hidrocarburo pesado activado a un nivel elevado aumenta la eficiencia del proceso.
- El complejo catalizador se forma preparando una emulsión de una solución acuosa de un compuesto catalizador en el hidrocarburo pesado activado.
- 10 – La adición fraccionada de la emulsión de catalizador a la zona de reacción dará lugar a una mayor activación del catalizador y como resultado el proceso necesitará menos catalizador a fin de lograr un cierto nivel de conversión.
- 15 – La regeneración del catalizador mediante combustión de residuo sólido de la filtración de fracciones con puntos de ebullición ≥ 520 °C. Los residuos sólidos permanecen por la filtración del residuo de destilación al vacío y los residuos de filtración de dichos materiales de la emulsión intermedia se queman. La ceniza resultante se recoge y los elementos catalizadores se extraen de dicha ceniza, se lavan con un método de carbonato de amonio común, y se devuelve al proceso en forma de paramolibdato de amonio.
- 20 – La recogida de la ceniza concentrada que contiene los metales presentes en dicho material de alimentación (Ni, V, etc.).
- El aumento de la seguridad medioambiental del proceso a través de los gases de refinación producidos durante la regeneración del catalizador mediante la conversión de los gases de SO_x al fertilizante químico sulfato de amonio, y la reducción de las emisiones de óxido de nitrógeno mediante la adición de ozono a la salida de gases de manera que los óxidos de azufre y de nitrógeno se pueden eliminar hasta el 98 % y el 60 %, respectivamente.

En la presente invención, el método puede resolver el problema del aumento de grado de hidrocarburos pesados como sigue:

25 El hidrocarburo pesado se dispersa por la aplicación de modificadores fuertes. En este caso, como modificadores se utilizan las fracciones de petróleo que contienen al menos el 60 % de hidrocarburos cíclicos térmicos estables. Preferentemente, como modificadores se utilizan gasóleos de craqueo catalítico, resinas de pirólisis o compuestos aromáticos que se han extraído durante la purificación del petróleo. Los modificadores se pueden usar en cantidades que se traducen en la máxima eficiencia en la disminución de la viscosidad de los hidrocarburos pesados. Preferentemente, la cantidad es del 0,5 al 3,5 % de la masa de dicho material de alimentación.

30 Para estabilizar los materiales de hidrocarburos pesados altamente dispersos de alta tensión superficial, preferentemente como estabilizantes se utilizan compuestos que contienen enlaces polares tales como acetona, cetona de dietilo y nitrobenzeno. Preferentemente, la cantidad de estabilizante se encuentra entre el 0,001 y el 0,01 % de la masa de la alimentación. Además, preferentemente, la cantidad del estabilizante debe dar lugar a una relación de coagulación de aproximadamente 1,9.

35 En la presente invención se mezcla una cantidad del 5-10 % en masa del hidrocarburo pesado activado con una solución acuosa de paramolibdato de amonio de forma que la masa de dicho hidrocarburo pesado a la masa de agua para paramolibdato sea igual a 1 sobre 0,005-0,05 sobre $(5 \times 10^{-5}$ - $8 \times 10^{-3})$, y la mezcla resultante se homogeneiza a una temperatura de homogeneización de 60 a 98 °C, de modo que se produce una emulsión estable de dicho complejo catalizador con diámetros de gota de 100 a 7000 nm, y más preferentemente de 200 a 600 nm, en el que el número de partículas por 1 cm^3 es igual a 1×10^{14} a 1×10^{16} .

45 El proceso de hidrogenación de acuerdo con la presente invención hidrogena la mayoría de los hidrocarburos pesados activados a un valor de hasta el 90 % en masa. Durante el proceso, se utilizan una emulsión de catalizador y un gas que contiene H_2 . La primera fracción de la emulsión de catalizador y el gas que contiene H_2 se rocía al hidrocarburo pesado activado que entra en un calentador de aproximadamente 300 a 400 °C, a fin de producir una mezcla de una concentración de compuesto de molibdeno del 0,001 al 0,01 % en masa. Las siguientes fracciones de las emulsiones de complejo catalizador y el gas que contiene H_2 se rocían directamente en 2 a 4, y más preferentemente en 3 fracciones, al reactor a una temperatura de 400-500 °C.

La cantidad de la emulsión debe ser tal que la concentración del compuesto de Mo sea igual del 0,005 al 0,05 % en masa en la zona de reacción.

El proceso de hidrogenación se realiza a una temperatura de aproximadamente 430-470 °C, bajo una presión de aproximadamente 1 a 15 MPa, con un material de alimentación a una velocidad espacial horaria de aproximadamente 0,5 a 5 h⁻¹, con una relación de volumen de H₂ gas a los materiales de alimentación de aproximadamente 500 a 1500 litros/lit de alimentación en un reactor.

5 Durante el proceso de acuerdo con la presente invención, el producto de la etapa de hidrogenación se divide en corrientes líquidas y gaseosas en la unidad de destilación de vacío atmosférico, y se producen al menos aproximadamente el 90 % de las fracciones de destilados con puntos de ebullición inferiores a 520 °C. Los residuos con puntos de ebullición superiores a 520 °C se filtran parcial o completamente. Para modificar las condiciones para la separación de metales concentrados a partir de los residuos de sustancias de destilación al vacío, se añade aproximadamente el (3-10) por ciento en masa del gasóleo en la parte superior de la torre de destilación al vacío a los residuos de destilación al vacío. El filtrado que contiene aproximadamente el 0,2 % en masa de partículas sólidas, se mezcla de nuevo con la alimentación. El proceso de regeneración del catalizador se lleva a cabo en al menos el 99 % en masa de las sustancias de destilación al vacío. Preferentemente, el material sólido restante se quema con el material sólido restante procedente de la filtración de la capa de la emulsión intermedia, y se utiliza el método de lavado con amoníaco-carbonato para extraer el catalizador como paramolibdato de amonio y se añade a la alimentación de la unidad de preparación del complejo catalizador. La ceniza concentrada de los metales presentes en la alimentación se utiliza para la extracción de metales. Los gases resultantes por el proceso de regeneración se procesan con ozono, por lo que se reduce la cantidad de compuestos de NO_x que se descargan al aire. Preferentemente, los gases también se tratan con amoníaco, y los compuestos de SO_x, en consecuencia, se convierten en sulfato de amonio.

Además, el material de alimentación del proceso de acuerdo con la presente invención puede ser un material de hidrocarburo en bruto de un peso molecular alto, un residuo pesado de la destilación de petróleo en torres de vacío y a presión atmosférica y, preferentemente, contiene altas cantidades de compuestos de azufre y altas concentraciones de metales pesados.

25 Preferentemente, el complejo catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención comprende los compuestos solubles en agua de metales de transición, que se pueden cambiar a compuestos catalíticos, preferentemente a MoS₂, en las condiciones de funcionamiento de la invención, y tienen capacidad de hidrogenación e hidratante.

30 Según la presente invención, la emulsión de complejo catalizador se puede pulverizar al reactor secuencialmente y, en algunos fragmentos, de modo que la cantidad total de Mo en la zona de reacción alcanza del 0,005 al 0,05 % en masa de la alimentación.

Además, preferentemente en el reactor se forma el catalizador de MoS₂ a partir de la emulsión. Lo más preferentemente, la emulsión se prepara a partir de una mezcla del material de alimentación activado y una solución acuosa de compuesto de Mo.

35 Las fracciones de destilación con un punto de ebullición de aproximadamente 350 °C, el gasóleo de vacío con un punto de ebullición de aproximadamente 350 a 520 °C y el material restante con un punto de ebullición superior a aproximadamente 520 °C son, por ejemplo, los productos del proceso de acuerdo con la presente invención.

40 Preferentemente, los residuos de filtración que tienen puntos de ebullición superiores a aproximadamente 520 °C se mezclan con el material sólido que se separa de la capa de emulsión intermedia, y la mezcla combustible resultante se quema en exceso de aire del 5 al 25 % de manera que se quema su contenido orgánico.

45 Según la presente invención, los compuestos de catalizador de óxido de molibdeno (y en cierta medida los óxidos de níquel) se pueden separar de la ceniza por un lavado común con carbonato de amoníaco. Preferentemente, la ceniza se pone en el reactor y se mezcla el 7-11 % en masa de una solución de amoníaco acuoso y el 3-6 % en masa de una solución carbonatada de amonio acuoso con una relación en masa de ceniza a la solución de 1 a (2-5) con dicha ceniza a una temperatura de 80 °C. La suspensión resultante se puede filtrar y la fase líquida se puede devolver al reactor de manera que se consigue una solución de paramolibdato de amonio al 10 % en masa. Cuando se alcanza la concentración deseada, la solución se puede enviar a la unidad de preparación del complejo catalizador.

50 Preferentemente, los gases que salen, cuyo contenido de óxido de metal se elimina, se mezclan con O₃ para que su NO_x se convierta en N₂ molecular. En una etapa siguiente, los gases se pueden tratar con una solución de amoníaco de una concentración del 25 %, por lo que su contenido de SO_x se convierte en sulfato de amonio.

Lo anterior, así como objetos, características y ventajas adicionales de la invención serán más fácilmente evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las figuras.

La Figura 1 ilustra el diagrama general de una realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención para la hidroconversión de hidrocarburos de alto peso molecular, en el que (FP) es dicha unidad de preparación de material de alimentación, (CP) es la dicha unidad de preparación del complejo catalizador, (H) muestra dicho calentador del material de alimentación y el hidrógeno, (R) es dicho reactor de hidrogenación, (AD) es dicha unidad de separación de gas y destilación atmosférica de productos, (VD) es dicha torre de destilación de vacío para la destilación de los residuos de puntos de ebullición superiores a 350 °C y (RC) es dicha unidad de regeneración de catalizador para la combustión de una parte de los residuos de dicho proceso de hidrogenación junto con la purificación de los gases que salen.

Los hidrocarburos de alto peso molecular (tubería 1) se homogeneizan en una unidad FP homogeneizador-mezclador, con una corriente posterior de dicho filtrado de residuo de hidrogenación que tiene puntos de ebullición superiores a 520 °C (tubería 26), dicho modificador (tubería 2), y estabilizante (tubería 3) después de la mezcla y la realización de los tratamientos químico-físicos, de modo que se gana una mezcla activada de una viscosidad de 1/2-1/3 veces la de dicho hidrocarburo pesado.

En el proceso, el hidrocarburo pesado puede ser el residuo de alto punto de ebullición de la refinería de petróleo, petróleo de API alto, petróleos de contenido en azufre normal o alto, betún natural, betún que contienen arenas, etc. Dichos modificadores utilizados en la presente invención son fracciones de petróleo que contiene al menos 60 % de hidrocarburos cíclicos estables al calor. Como estabilizantes se utilizan materiales de alta tensión superficial, sobre todo los que contienen enlaces polares, como acetona, dietil cetona, y nitrobenzeno.

En la unidad de preparación del complejo catalizador, en el mezclador-emulsionante (CP) y a 75-95 °C, se mezcla una solución de paramolibdato de amonio fresca (a través de la tubería 4) con dicha solución refinada (tubería 25) que contiene dicho catalizador en forma de paramolibdato de amonio, y dicho hidrocarburo pesado activado (tubería 7) con el fin de compensar el molibdeno agotado. La suspensión de dicha solución se continúa hasta que se consigue una emulsión estable de unos diámetros de gota de 100 a 7000 nm y preferentemente de 200 a 600 nm. La cantidad de dicho hidrocarburo pesado activado es del 5-10 % en masa en esta etapa.

La mezcla activada restante del hidrocarburo pesado (tubería 8) se transfiere a dicho calentador (H) y al reactor de hidrogenación (R). El gas de hidrógeno se inyecta simultáneamente al calentador (tubería 10) y al reactor (tubería 11) por los mezcladores de inyección. En los mezcladores de inyección, el gas de hidrógeno es absorbido por el complejo catalizador. El hidrógeno, junto con dicho complejo catalizador, se pulveriza al flujo de alimentación en la admisión del calentador, y al flujo ascendente a lo largo de la altura del reactor, en 2-4 puntos dependiendo de las condiciones. Dicha mezcla de reacción se hidrogena bajo una presión de hidrógeno de 3 a 8 MPa y a una temperatura de 420-500 °C.

La Figura 2 muestra el ciclo de conversión catalítica en lo que se refiere a la estructura. Cuando dicha emulsión de complejo catalizador se rocía a la región de alta temperatura, se producen pequeñas explosiones, dando lugar a la evaporación de la fase acuosa y a mayor dispersión de la solución, y como resultado, el agua y el amonio se separan del paramolibdato de amonio y se produce algo de óxido de molibdeno (MoO_3). Como resultado de la descomposición térmica de las partículas de la emulsión, se descomponen no solo los componentes de la fase dispersada alrededor de las partículas, sino también las propias partículas, y se forman partículas de óxido con tamaños mucho más pequeño que dichas partículas de la emulsión. Mientras el proceso continúa, dichos óxidos de molibdeno se sulfuran y como resultado se forma una suspensión altamente dispersa de partículas muy pequeñas (en el intervalo de nanómetros) de disulfuro de molibdeno con tamaños de 2-9 nm, y más probablemente, de 3-5 nm y se distribuye uniformemente en el medio de hidrocarburo.

La sulfuración del óxido de molibdeno y los compuestos de níquel se debe al compuesto que lleva azufre que se encuentra en la alimentación y/o sulfuro de hidrógeno en la composición del gas utilizado para hidrogenación. La sulfuración de los componentes del catalizador fresco da lugar a un aumento en el nivel de la desulfuración de los productos de reacción ya que además de la hidrogenólisis de los compuestos que llevan azufre, en la etapa de regeneración del catalizador el azufre se elimina del sistema en forma de óxidos de azufre en los gases de humo.

Las partículas de paramolibdato de amonio, que están dispersas en el hidrocarburo pesado, están rodeadas por partículas pequeñas (en el intervalo nanométrico) en dicho medio de petróleo. Además, las partículas de asfalto que están en forma de nanopartículas rodean estas partículas tanto como sea posible y al jugar el papel de estabilizante natural forman una capa de seguridad micelar en la que hay un núcleo de molibdato de amonio. Cuando dicha emulsión se encuentra en su sitio, en el que dicha fase acuosa de dicha emulsión se evapora instantáneamente, dichas nanopartículas complejas se rompen de nuevo, formando nuevas nanopartículas heteroatómicas que entran en la reacción con los restos de dicha descomposición térmica del complejo catalizador de molibdeno y otros óxidos metálicos.

La ventaja del catalizador es el área de superficie elevada, a la que pueden acceder moléculas orgánicas de cualquier forma o dimensiones.

Las partículas de azufre presentes en el hidrocarburo pesado dan lugar a la multiplicación de dicha actividad del catalizador; en otras palabras, la formación de sulfuros metálicos aumenta gravemente la actividad del catalizador.

5 El aumento en la cantidad de azufre en el medio de reacción modifica dicho proceso de hidrogenación. Dichos productos de reacción entran en una unidad de destilación atmosférica (AD) y se dividen en fracciones de líquido y de gas. Las fracciones con puntos de ebullición inferior a 350 °C se utilizan como combustibles para motores. Dicha emulsión intermedia (20) se acumula en el separador frío antes de ser trasladada a la unidad de regeneración del catalizador. Los residuos de destilación, fracciones con puntos de ebullición superiores a (350 °C), se envían a la unidad de destilación al vacío (VD).

10 En la unidad de destilación al vacío, las fracciones de destilación de punto de ebullición por encima de 350 °C se dividen en fracciones de destilación de puntos de ebullición inferiores a 520 °C y un residuo de puntos de ebullición superiores a 520 °C, dicho residuo que contiene menos del 2 % de materiales sólidos de pseudo-coque, catalizador sólido en forma de MoS₂ que está parcialmente desactivado por materiales de resina de asfaltenos adsorbidos, y también sulfuros de metales presentes en el material de alimentación. Para reducir los costes de la regeneración y la separación de dicho catalizador, el residuo con puntos de ebullición de más de 520 °C se filtra y el filtrado (tubería 15 26) que contiene como máximo el 0,2 % en masa, de partículas sólidas es devuelto a la unidad de FP, que se facilita con mezcladores y homogeneizadores, donde se mezcla con alimentación fresca, modificadores y estabilizantes. El residuo sólido resultante de la fracción con puntos de ebullición por encima de 520 °C se mezcla con los residuos sólidos obtenidos a partir de la capa de emulsión intermedia y se quema en dicha unidad de regeneración del catalizador, produciendo una mezcla de la ceniza que contiene óxidos metálicos y los gases de salida. El calor 20 obtenido en esta etapa se utiliza para la generación de vapor. El residuo sólido se quema en presencia de aire adicional (bajo presión) de manera que la combustión es completa.

Después de separar los productos de combustión sólidos y el gas, la mezcla de ceniza se transfiere a un reactor que se calienta, donde se lava con una solución alcalina, y se separa su contenido de Mo.

25 Para ello una solución acuosa que contiene el 7-11 % en masa de amoníaco y el (3-6 %) en masa de carbonato de amonio con una relación en masa de ceniza a dicha solución de 1 sobre (2-5) se envía a dicho reactor, antes de pasar a dicho filtro. El precipitado separado por dicho filtro se lava y el filtrado entra en un ciclo, y se continúa el ciclo hasta que la concentración de Mo en dicha solución alcanza el valor deseado, y dicha solución se devuelve a la unidad de preparación de la emulsión de catalizador (recipiente de mezclador-emulsionante).

30 Durante la lixiviación de las cenizas con la solución de carbonato de amonio, los óxidos de níquel que se encuentran en las cenizas se transfieren parcialmente (hasta el 60 %) a la solución de paramolibdato de amonio, que de nuevo se devuelve a dicha unidad de preparación del catalizador. Sabiendo que el níquel es un modificador activo fuerte de la actividad catalítica del MoS₂ en reacciones de hidrogenación, su presencia en la solución de paramolibdato de amonio aumenta la cantidad de fracciones ligeras, reduce los materiales que tapan los poros del catalizador, y aumenta la saturación de las fracciones de destilado intermedio por hidrógeno. En la presente invención se utiliza 35 níquel con una proporción de 0,1-1 átomo por cada átomo de Mo, y más preferentemente con una proporción de 0,5 átomos de níquel por cada átomo de Mo.

Después de extraer el Mo, y en cierta medida el Ni, del residuo de ceniza, los materiales insolubles en agua permanecen, incluyendo el vanadato de amonio y los óxidos de otros metales presentes en los hidrocarburos pesados.

40 El residuo de ceniza se seca, de manera que pueda someterse a un proceso de extracción de sus metales más adelante.

45 Los gases de salida de dicha unidad de regeneración del catalizador que evolucionan a partir de dichas cenizas se purifican por métodos comunes, con el fin de eliminar su contenido de NO_x y SO_x. Para ello, se inyecta ozono a dicha corriente de gas exactamente en la entrada del gas al sistema de purificación de SO_x y NO_x. Los gases a continuación se mezclan con una solución de amoníaco al 25 % en un recipiente mezclador. Como consecuencia de la reacción entre el azufre y los óxidos de nitrógeno respectivamente con el ozono y el amoníaco, los NO_x se reduce a moléculas de N₂ y los SO_x se convierten en sulfato de amonio.

50 Durante el procesamiento del residuo de vacío por el método propuesto, se pueden encontrar los siguientes materiales: 5-7 % en masa de gases de hidrocarburos C₁-C₄, sulfuro de hidrógeno, 14 a 22 % en masa de fracción de gasolina C₅ con puntos de ebullición de hasta 180 °C y un índice de yodo de 6-8, una cantidad del 35 al 42 % en masa de fracción de gasóleo de vacío de 180 a 350 °C y un índice de bromo de 10 a 14, el 28-36 % en masa de fracción de gasóleo de vacío de 350 a 520 °C cuyo contenido de metal es inferior a 3 ppm y el 0,3-1 % de sulfato de amonio. El grado de desulfuración es del 40-80 %.

Dicho proceso reivindicado se puede utilizar por ejemplo en las industrias de la refinería de petróleo para la

producción de gas, fracciones de gasolina, gasóleo de vacío, cenizas que contienen metales concentrados y fertilizantes químicos.

En resumen, una forma de realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención es la hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonado pesado por un catalizador para producir productos de hidrocarburos de punto de ebullición inferior, en el que el proceso comprende:

(a) La activación del material de alimentación mediante la adición de modificadores y estabilizantes,

(b) La preparación de un complejo catalizador que contiene una emulsión de hidrocarburos pesados pre-activados, agua y compuestos catalíticos,

(c) La hidrogenación de los hidrocarburos pesados activados restantes en presencia de gas hidrógeno y la emulsión de complejo catalítico de la etapa (b),

(d) El fraccionamiento de los productos de la etapa (c) como corrientes de líquidos-gases por medio de destilación atmosférica y de vacío, devolviendo los residuos del proceso de destilación al proceso de la etapa (a) después de separar el contenido de partículas sólidas,

(e) La separación de los elementos catalizadores de las partículas sólidas, en el que dichos elementos catalizadores se reciclan a una unidad de preparación del complejo catalizador preliminar.

Los gases que se desprenden de la etapa de regeneración del catalizador se pueden purificar, en el que los gases de NO_x se reducen a nitrógeno molecular como resultado de la inyección de ozono y los gases de SO_x se convierten en fertilizantes químicos de sulfato de amonio mediante la inyección de amoníaco. La mayoría de los productos de hidrocarburos de puntos de ebullición más bajo comprenden hidrocarburos de puntos de ebullición inferiores a 520 °C.

Los productos de la etapa (c) se pueden fraccionar como corrientes de líquidos gases por medio de torres de destilación atmosférica y de vacío.

Los elementos catalizadores se separan de las partículas sólidas por un método de oxidación.

Se utiliza un efecto físico-químico para aumentar el grado de dispersión, con el fin de activar los hidrocarburos pesados.

Las especies de fase dispersa se degradan y se convierten en grupos de alto índice molecular e hidrocarburos más activantes, que forman la fase dispersa, se añaden simultáneamente, y también se añaden estabilizantes con energías superficiales adicionales.

El modificador contiene una fracción de petróleo de al menos el 60 % en masa de hidrocarburos cíclicos multi-nucleares estables al calor.

Los hidrocarburos cíclicos multi-nucleares estables al calor se seleccionan entre gasóleos de craqueo, resinas de pirólisis o extractos de las refinerías de petróleo mediante métodos selectivos.

La cantidad del modificador es del 0,5 al 3,5 por ciento en masa del material de alimentación inicial, dependiendo del tipo de hidrocarburo pesado.

Como estabilizantes se utilizan detergentes de superficie activa.

Se añaden compuestos que tienen enlaces polares, tales como acetona, dietilcetona, nitrobenzono en una cantidad del 0,001-0,01 % en masa del material de alimentación.

El catalizador puede estar compuesto de compuestos metálicos de transición solubles en agua.

Los compuestos del catalizador pueden ser convertibles a sulfuros catalíticamente activos. Los compuestos metálicos de transición solubles en agua contienen Mo. Los compuestos metálicos de transición solubles en agua contienen paramolibdato de amonio.

La preparación de la emulsión de complejo catalizador se puede mezclar inicialmente con la fracción de petróleo a una temperatura inferior a los puntos de ebullición de los constituyentes del catalizador complejo. Cuando se utiliza paramolibdato de amonio, la temperatura de homogeneización está en el intervalo de 60-98 °C.

La fuente de dicha fracción de petróleo puede ser una parte de dichos hidrocarburos pesados activados, que se

prepara inicialmente en la etapa (a). La cantidad de dicha fracción de petróleo es del 5-10 % en peso del material de alimentación total utilizada.

5 En la preparación de dicha emulsión de complejo catalizador, la relación en masa de dicho material de alimentación activado al agua al paramolibdato de amonio puede ser de 1 a (0,005-0,05) a (5×10^{-5} - 8×10^{-3}). Dicha mezcla resultante a continuación se homogeneiza de manera que se consigue una emulsión estabilizada de diámetros de gota de 100 a 7000 nm, y más preferentemente de 200 a 600 nanómetros y que el número de dichas partículas en un cm^3 alcanza 1×10^{14} - 1×10^{16} .

10 El hidrocarburo pesado activado se puede mezclar con una solución de molibdeno acuosa para obtener la emulsión de catalizador y, como resultado de poner en contacto el complejo catalizador preparado con los residuos de hidrocarburos pesados activados, la emulsión de complejo catalizador, cuyo contenido de compuesto de molibdeno es de aproximadamente el (0,005 al 0,05)% en masa, está lista para iniciar la reacción.

El proceso de hidrogenación se puede realizar en un reactor a una temperatura de entre 420 a 500 °C, bajo una presión de 1,0 a 15,0 MPa y por inyección de gas de hidrógeno. La cantidad de gas de hidrógeno inyectado es de 500-1500 litros por litro de material de alimentación.

15 Con el fin de mezclar completamente dicha emulsión de catalizador con dicho petróleo pesado activado, se puede añadir un fragmento de la emulsión de complejo catalítico al hidrocarburo pesado activado que entra en el calentador antes del reactor, junto con el gas de hidrógeno, y se pulverizan 2-4 fragmentos y más preferentemente 3 fragmentos a la mezcla de reacción dentro del reactor, junto con el gas hidrógeno, de manera que la concentración del compuesto de Mo en la zona de reacción alcanza aproximadamente del (0,05 al 0,005)% en masa de dicho material de alimentación.

20 El primer fragmento de dicho complejo catalizador junto con H_2 gas se puede pulverizar a dichos hidrocarburos pesados activados que entran en el calentador antes del reactor, mientras dichos hidrocarburos pesados activados se calientan hasta 340-400 °C, de modo que se consigue una solución que tiene una concentración de compuesto de Mo del (0,01 al 0,001)%. El segundo fragmento junto con el H_2 gas se puede pulverizar en el reactor a una temperatura de 400-500 °C y se produce una mezcla de compuesto de Mo con una concentración del (0,03 al 0,003)% en masa y el tercer fragmento de dicho complejo catalizador junto con H_2 gas se pulveriza en el reactor a una temperatura de 400 a 500 °C de manera que en dicha mezcla de dichos hidrocarburos pesados, la concentración del compuesto Mo alcanza aproximadamente el (0,05-0,005)% en masa.

30 La separación de los productos de dicha reacción se puede realizar por medio de torres de destilación a presión atmosférica y de vacío, en las que la presión varía de 10 mmHg a 7 MPa. El residuo de dichas torres contiene materiales sólidos que contienen los compuestos organometálicos de hidrocarburos pesados, y los productos pesados de reacciones de condensación (partículas de coque y de carbono, hidratos de carbono y sustancias de asfaltenos).

35 El 3-10 % en masa de gasóleo que se puede lograr en la parte superior de dicha torre de destilación al vacío se puede inyectar a los residuos de dicha torre de destilación al vacío.

El proceso de regeneración del catalizador se puede realizar en aproximadamente el 90 % en masa de dichos residuos de dicha torre de destilación al vacío. Después de la separación de dichos metales concentrados en ella, y aunque la cantidad de compuestos no disueltos en heptanos puede ser como máximo del 0,2 % en masa, dicho residuo se puede reciclar y se introduce otra vez a dicha unidad de hidroconversión.

40 El residuo sólido de la filtración de la capa de emulsión intermedia se puede mezclar con el residuo sólido de la filtración de la torre de destilación, que tiene un punto de ebullición por encima de 520 °C y el combustible disperso resultante se quema. Los elementos catalizadores se pueden reducir por aplicación de un disolvente en la ceniza de los óxidos metálicos y se pueden devolver a la preparación de la etapa de complejo catalizador. El residuo de cenizas permanece en el filtro como concentrado que contiene óxidos metálicos.

45 Como resultado de la inyección de ozono a los gases que salen de la unidad de regeneración del catalizador, los óxidos de nitrógeno se pueden reducir a nitrógeno molecular y los óxidos de azufre se convierten en fertilizante de sulfato de amonio como resultado de la inyección de amoníaco.

50 El complejo que contiene catalizador de Mo se puede promover por la aplicación de compuestos que contienen elementos catalíticos hidratantes como el níquel. El níquel se puede utilizar en proporciones de 0,1-1 átomo por cada átomo de Mo utilizado, y esta relación preferentemente es de 0,5

Los siguientes ejemplos no deben implicar ninguna limitación al alcance de la aplicación de dicho proceso reivindicado, y se presentan simplemente para dar más detalles acerca de la presente invención. En estos ejemplos

se utilizan dos muestras (A, B) de residuos de vacío como hidrocarburo pesado, y como dicho modificador se utiliza gasóleo de craqueo catalítico. Las especificaciones de dichos materiales se dan en la tabla 1.

Ejemplos 1-20

Activación de los hidrocarburos pesados:

- 5 El hidrocarburo pesado se activó usando procesos físico-químicos y adición simultánea de modificadores de alta tensión superficial. Para ello, el residuo de hidrocarburos pesado se mezcló con los modificadores en un recipiente de mezcla. A continuación, se realizó una operación de dispersión y homogeneización mediante la adición de fracciones de petróleo que contienen modificadores de hidrocarburos aromáticos. La dispersión y la homogeneización se realizaron por medio de un equipo especial y utilizando el efecto hidrodinámico de corrientes de vapor-líquido con velocidad ultrasónica o por mecanismos de vibración-vacío que operan bajo altas tensiones, con altas velocidades y flujos altamente pulsados.

La dispersión del material compuesto resultante (suspensiones, emulsiones, soluciones coloidales) tenía como máximo de 200 a 500 nm. En condiciones de laboratorio, eran más útiles aerosoles de disco mecánicos, que tienen un rendimiento más bajo usando dichos sistemas, dicha dispersión alcanza aproximadamente 300 nm.

- 15 La tendencia a la activación iba acompañada por la reducción de la viscosidad, y se detuvo si la viscosidad no cambiaba. En ese momento, los efectos de desplazamientos adicionales no modificaron la viscosidad.

Los resultados obtenidos a partir de la activación de residuo de hidrocarburos pesado A se dan en la tabla 2.

- 20 Los Experimentos 1-3 revelan que, si se añade una cantidad de hasta el 1 % en masa de dicho modificador, dicha viscosidad se reduce extremadamente, pero si se añade más modificador (hasta el 2 % en masa), los cambios de viscosidad se reducen gradualmente.

La adición de la cantidad de cetona en los Ejemplos 4-5 da lugar a la reducción de la viscosidad y a un incremento en la estabilidad del sistema.

- 25 El Ejemplo 4 muestra resultados aceptables en la activación del material de alimentación. La temperatura de activación tiene un efecto notable sobre las propiedades reológicas del sistema. La disminución de la temperatura de la dispersión y homogenización hará que la viscosidad se reduzca en mayor medida (ejemplo 6), mientras que el aumento de la carga de dicho sistema de pulverización, que ocurre como resultado del aumento de las tensiones de desplazamiento, deteriora los aglomerados de asfalteno.

- 30 Los Ejemplos 8-11 demuestran los resultados de la activación del material de alimentación, cuando se mezcla con el residuo filtrado de recirculación con puntos de ebullición por encima de 520 °C (Ejemplos 8-10), y residuo sin filtrar con puntos de ebullición por encima de 520 °C (Ejemplo 11). El filtrado de residuo con puntos de ebullición superiores a 520 °C que comprende aproximadamente el 0,16 % en masa de materia sólida no reduce las propiedades reológicas del sistema. La solución resultante tiene una viscosidad menor y una mayor estabilidad, pero la adición de materiales sólidos con una cantidad del 1,4 % en masa, en el residuo con puntos de ebullición por encima de 520 °C, disminuye los parámetros de mezcla, y para ser más detallado, aumenta la viscosidad y, más importante, disminuye la estabilidad del sistema.

Los Ejemplos 12-20 ilustran las condiciones de activación de material de alimentación más pesado de residuo B de petróleo pesado (Tabla 3), en el que la cantidad de resina es aproximadamente el doble de lo normal y las cantidades de asfaltenos y de compuestos heterorgánicos de metales y compuestos de azufre son altas.

- 40 La regularidad del efecto de los modificadores sobre las propiedades reológicas de la mezcla es similar a los ejemplos mencionados acerca del residuo de hidrocarburos pesado de la muestra A, la adición de los modificadores disminuye la viscosidad drásticamente, pero la cantidad óptima de modificadores en este caso es tres veces mayor. El efecto negativo de la presencia de materiales sólidos en los residuos de reciclaje con puntos de ebullición superiores a 520 °C sobre las propiedades reológicas de la solución es extremadamente obvia (Ejemplos 19-20).

Ejemplos 21-39

- 45 Preparación del complejo catalizador:

Se presentan ejemplos de la preparación de dicho complejo catalizador en las Tablas 4 y 5. Dicho complejo catalizador es una emulsión altamente dispersa de una solución acuosa de elemento catalizador en un producto de petróleo. Para ello se resolvió un paramolibdato de amonio miscible (APM) de una concentración deseada en el

material de alimentación activado que se calentó hasta 80-90 °C, y a continuación se lleva a cabo la dispersión con el fin de desintegrar, mezclar y homogeneizar para obtener una emulsión estable. Se evaluó la calidad de la emulsión resultante en función de su viscosidad, el número de gotas por unidad de volumen y los tamaños de partículas. En los Ejemplos 21-31 se utilizaron materiales activados similares al Ejemplo 4.

- 5 Para evaluar el efecto de la fase dispersa, en los Ejemplos 22-24, se aumentó la cantidad de agua mientras que la cantidad de Mo se mantuvo constante. En el Ejemplo 21, se dispersó paramolibdato de amonio (APM) en el material de alimentación pre-activado, sin una fase acuosa. La adición de agua disminuye drásticamente la viscosidad de la emulsión y el aumento de la cantidad de fase acuosa disminuye la viscosidad. El método más eficaz para la
10 disminución de la viscosidad, sin embargo, es la adición de aproximadamente el 20 % en masa de agua a la emulsión, en cuyo caso el número de gotas en un centímetro cúbico de dicha emulsión oscila entre 6×10^{14} y 8×10^{16} y el tamaño de las gotas de dicha emulsión alcanza de 50 a 350 nm, la mayoría de las cuales, aproximadamente el 80 % de todas caen en el intervalo de tamaño de 90-200 nm. La adición de más del 30 % en masa de agua no cambia la viscosidad en absoluto. Los Ejemplos 25 y 26 ilustran la calidad de dicha emulsión, en las mismas condiciones, mediante la adición del 20 % de agua al residuo pesado inactivo. La calidad de la emulsión
15 en los Ejemplos 25 y 26 es mucho menor, en comparación con la del Ejemplo 23. La viscosidad de la emulsión es mayor, el número de gotas en un centímetro cúbico es menor, y los tamaños de gota son más grandes.

La calidad de la emulsión en el Ejemplo 26, que se preparó con los residuos de hidrocarburos inactivo pesado, ha mejorado en cierta medida. El grado de dispersión y el tiempo de homogeneización aproximadamente se han duplicado, en comparación con el Ejemplo 25.

- 20 En los Ejemplos 27-29, además de mantener la cantidad de la fase líquida a un nivel constante, la cantidad de aditivo catalítico (APM) se cambió del 0,05 % al 2 %. La condición óptima es para preparar una emulsión con un producto de petróleo de una relación de agua a APM de 1 sobre 0,012-0,25 sobre $3,4 \times 10^{-14}$ - $6,8 \times 10^{-3}$. En estas condiciones, en el material de alimentación, el 90 % de las gotas de la emulsión tienen un tamaño de 0,5 a 6 μm con una densidad de 10^{15} - 10^{16} gotas/cm³, lo que da lugar a una distribución relativamente más homogénea de
25 componentes de catalizador en el material de alimentación activado y aumenta la calidad de la hidrogenación.

- Los Ejemplos 32-39, muestran los resultados de preparación del complejo catalizador usando los residuos de la muestra B de petróleo pesado activado de acuerdo con el Ejemplo 13. En los Ejemplos 32-36, la cantidad de agua utilizada se incrementó desde el 0 hasta el 30 %, siendo la cantidad de APM constante. La viscosidad de la emulsión disminuye como resultado de la adición de agua. La caída máxima de la viscosidad se observa para cantidades de
30 agua del 10 al 20 % (en masa). Con más adición de agua, la curva de caída de la viscosidad, como en el caso del residuo A de petróleo pesado, muestra una pendiente suave. En el Ejemplo 36, en la preparación del complejo catalizador con el residuo de hidrocarburos pesado inactivo, la viscosidad de la emulsión es alta y el número de gotas en emulsión por 1 centímetro cúbico es 1000 veces menor, en comparación con los casos de aplicación de los residuos de hidrocarburos pesado activado. El aumento de la concentración de la solución de APM aumenta un poco
35 la concentración de partículas en la emulsión. Los esfuerzos realizados para conseguir una emulsión altamente dispersa no dan lugar a resultados aceptables a temperaturas inferiores a 90 °C. Sin embargo, se consigue una emulsión de complejo catalizador de alta calidad a 90 °C.

Ejemplos 42-63

Experimentos de hidroconversión:

- 40 Se llevaron a cabo experimentos de hidroconversión en un reactor con una capacidad de 2 kg/h. Dicho reactor era de tipo cilíndrico vertical con un volumen de 1000 cm³, equipado con un calentador eléctrico de compensación de tres partes. Las inyecciones de hidrógeno y de catalizador se realizaron en un segmento antes del calentador, en la entrada del reactor, y después de dichas primera y segunda partes de dichas secciones de calentamiento.

- 45 En los Ejemplos 42-44, una muestra del residuo A de petróleo pesado, activada según el Ejemplo 4, se hidrogena mediante la adición del 10 % en masa de dicho complejo catalizador, que se preparó de acuerdo con los Ejemplos 22-24, y la cantidad de agua que oscila entre el 10-30 % en masa.

- Siendo la cantidad de agua el 3 % en masa del material de alimentación en el Ejemplo 44, los índices de hidroconversión no serán buenos, y disminuye la cantidad de conversión y de desulfuración. En el Ejemplo 42, los valores de los parámetros de hidrogenación se definieron con el producto que se deja salir y la desulfuración, como
50 criterio, tampoco es bueno. La disminución de la cantidad de Mo en el Ejemplo 45 a una décima parte da lugar a una hidrogenación pobre, que están al nivel del Ejemplo 46, en el que se realizó la hidrogenación en la muestra, sin activación de la alimentación y con una alta densidad de Mo. Comparando el Ejemplo 46 con los resultados de los Ejemplos 42-45, que se realizaron con el material de alimentación activado y el complejo catalizador, y los resultados de los Ejemplos 47-49, en los que el material de alimentación entraba en algunos segmentos, revela que,
55 de acuerdo con la presente invención, los valores de los índices de este proceso, la conversión del material de

alimentación, la disminución de la salida de los productos taponantes (que taponan los poros del catalizador) y el aumento de la desulfuración han crecido sustancialmente.

5 Los resultados del Ejemplo 43, en el que la cantidad de agua es del 2 % en masa del material de alimentación, son mejores. Los Ejemplos 47-49 muestran que la introducción de dicho complejo catalizador afecta a los índices de hidrogenación de los residuos de hidrocarburos pesados.

Los mejores resultados se obtienen en los Ejemplos 48-49, en el que dicho complejo catalizador se inyectó en 3 y 4 partes.

10 Este método aumenta drásticamente la salida de las fracciones de destilación y la cantidad de desulfuración y se reducen los productos de salida taponantes (los residuos sólidos cuyos puntos de ebullición son superiores a 520 °C). Los Ejemplos 50-52 muestran el efecto de la temperatura sobre la hidrogenación. La disminución de la temperatura a 440 °C disminuye la conversión, y también se reduce la desulfuración, sin embargo, la cantidad total de desulfuración todavía es alta. El aumento de la temperatura por encima de 450 °C promueve la formación de coque. Se pone en evidencia la existencia de más del 2 % de materiales sólidos en el residuo, que tienen puntos de ebullición superiores a 520 °C. Teniendo la tasa de volumen mencionada, la temperatura ideal es de 440 a 450 °C.

15 Los Ejemplos 53-63 muestran los resultados para la hidrogenación de los residuos pesados obtenidos del petróleo pesado B. Los Ejemplos 54-56 muestran que el aumento de la presión de 4-9,5 MPa, mientras otros parámetros efectivos se mantienen a sus valores óptimos, da lugar a un mayor rendimiento de la destilación. La desulfuración aumenta y se intensifica la reacción de desprendimiento de gases.

20 Los Ejemplos 55 y 57-59 muestran los efectos del aumento de la corriente de reciclado y también el aumento de la relación de Mo sobre el material de alimentación, sobre los índices de este proceso y también la relación entre los índices con la cantidad de APM fresco inyectado o la cantidad de catalizador presente en la corriente de reciclaje como sulfuro de molibdeno.

25 La comparación de los Ejemplos 55 con 57 y 58 con 59 muestran que es mejor inyectar Mo a la zona de reacción, como APM. Estas regularidades se resaltan en experimentos utilizando APM más concentrado, en los Ejemplos 60-63, y usando soluciones de APM frescas y regeneradas.

El reciclaje del residuo de destilación de vacío, que contiene un montón de materiales sólidos deteriora los índices del proceso. Los Ejemplos 55-63 muestran los resultados de hidrogenación con respecto a la cantidad de material sólido en la corriente de reciclaje en los residuos con puntos de ebullición superiores a 520 °C. La cantidad óptima de dichos materiales sólidos en dicho residuo es como máximo del 0,2 %.

30 Las realizaciones preferidas descritas anteriormente son únicamente para aclarar la presente invención pero no para limitar el alcance de la presente invención. Cualquier modificación y variación realizada por los expertos en la técnica de acuerdo con el espíritu de la presente invención debe estar incluida dentro del alcance de la presente invención.

Tabla 1

Índice		Muestra A	Muestra B	Gasóleo de craqueo catalítico
Densidad a 20 °C	Kg/m ³	997,3	1088,0	993,8
Peso molecular		790	1222	230
Contenido en azufre		2,4	5,8	1,87
Coque de Conradson		17,3	21,0	1,5
Temperatura de solidificación		+31	+51	+16
Contenido de fracciones hasta 500 °C		4,0	4,0	88,0
Viscosidad cinemática a 80 °C		3431	22480	4,4
Composición de hidrocarburos				
• Parafina		10,2	8,6	29,8
• Aromáticos		53,5	35,6	69,3
• Resinas		23,4	36,3	0,9
• Asfalteno		8,1	19,5	--
Contenido de metales				
• Vanadio		136	522	--
• Níquel		34	83	--

Tabla 3: Activación de la muestra B

N.º	Componentes de alimentación	Número y condiciones de los ejemplos											
		T = 90 °C			T = 80 °C			T = 98 °C			T = 90 °C		
		12	13	14	15	16	17	18	19	20			
1	Muestra A: % en peso	98,0	97,0	96,0	98,0	98,0	98,0	98,0	97,0	98,0	98,0	97,0	97,0
2	Modificadores: % en peso	2,0	3,0	4,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
3	Cetona	0,005	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
	> 520 °C residuo filtrado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	> 520 °C residuo contenido de sólidos en el reciclaje	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Especificaciones de alimentación activada													
4	Viscosidad cinemática a 80 °C, mPa·s	16240	11920	10860	17980	12570	14670	9860	8940	13745			
5	Nivel de estabilidad	1,3	1,9	2,0	1,9	2,1	1,8	2,2	1,9	1,2			

Tabla 4: Preparación de complejo catalítico con muestra activada A.

N.º	Componentes de alimentación	Número de ejemplos, las condiciones de preparación: T										
		21	22	23	24	25	26 **	27	28	29	30	31
1	Muestra A: % en peso	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-
2	Muestra A activada, % en peso	99,5	90	80	70	-	80	80	80	80	80	80
3	Aditivo catalítico, solución acuosa de APM, % en peso	0,5	10	20	30	20	20	20	20	20	20	20
	Incluyendo APM, % en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0	1,0	0,05	0,15	0,15	0,5
4	Contenido de Mo en el complejo catalítico, % en peso	0,2738	0,2738	0,2738	0,2738	0,2738	1,0866	0,5476	0,0274	0,0815	0,1358	0,2738
5	Modificadores de catalizador, % en peso	Mo	-	-	-	-	-	-	-	0,0815	-	-
		Ni	-	-	-	-	-	-	-	0,1620	-	0,1358
		Co	-	-	-	-	-	-	-	0,1290	-	0,0714
Especificaciones de alimentación activada												
6	viscosidad cinética a 80 °C, mPa·s	1880	1260	940	820	1310	1120	830	824	816	920	824
7	Número de gotas en 1 cm ³	-	1 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁶	1 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹²	1 x 10 ¹³	8 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹⁵	6 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	5 x 10 ¹⁵
8	Diámetro de gotas, 10 ³ nm	-	0,1-5	0,5-6	5-40	80	60	1-4	0,8-5	0,1-4	0,8-3	0,8-5
** El tiempo de dispersión y homogeneización se incrementa hasta 2 veces con componentes de reciclaje												
* Catalizador												

Tabla 5: Preparación de complejo catalítico con activado muestra B

N.º	Componentes de alimentación	Número de ejemplos, las condiciones de preparación: T							
		32	33	34	35	36	37	38	39
1	Muestra B, % en peso	-	-	-	-	80	-	-	-
2	Muestra B activada, % en peso	99,5	90	80	70	-	80	80	80
3	Agua con una solución de APM, % en peso	-	10	20	30	20	20	20	20
4	APM, % en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0	1,0	0,05
5	Modificadores de catalizador, % en peso	0,2716	0,2716	0,2716	0,2716	0,2716	1,0866	0,5477	0,0272
Especificaciones de la emulsión de complejos catalíticos									
6	Viscosidad cinética a 80 °C, mPa·s	11790	6260	4405	4020	18670	4570	4490	4446
7	Número de gotas en 1 cm ³	-	4 × 10 ¹²	9 × 10 ¹⁴	6 × 10 ¹⁵	6 × 10 ¹¹	9 × 10 ¹⁵	2 × 10 ¹⁴	9 × 10 ¹⁴
8	Diámetro de gotas, 10 ³ nm	-	2-14	0,5-6	0,8-8	5-78	0,5-7	4-20	6-34

Tabla 6: Hidrogenación de la muestra A

N.º	Componentes de alimentación	Número y Condiciones de ejemplos												
		40	41	42	43	44 (π p)	45	46	47	48	49	50		
1	Muestra A, % en peso	-	-	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	
2	Muestra activada A, % en peso	90	90	90	90	-	90	90	90	90	90	90	90	
3	Muestra activada A con complejo catalítico, % en peso	9,0	8,0	7,0	8	-	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	
4	Agua con catalizador, % en peso	1,0	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
5	1 parte	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
	2 parte	716	716	716	276	716	63	08	08	08	08	08	108	
	3 parte	-	-	-	-	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	4 parte	-	-	-	-	-	08	82	55	55	55	055	055	
6	Consumo de Mo en el complejo catalizador, % en peso	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Consumo de hidrocarburos pesados	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	Consumo total de Mo en material de alimentación, % en peso	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
	Hidrógeno, % en peso	716	716	716	276	716	716	716	716	716	716	716	716	
7	1 parte	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
	2 parte	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
	3 parte	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
	4 parte	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
8	Temperatura en la zona de reacción, °C	450	450	450	450	450	450	450	470	450	440	430		
9	Presión en la zona de reacción, MPa	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0		
9	Velocidad de flujo, h ⁻¹	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0		
Producción y características de los productos de reacción														
5	c ₁ -c ₄ H ₂ S	6,3	5,8	5,5	4,7	4,8,8	6,1	6,0	5,9	6,7	5,4	4,8	4,8	
	Fr. C ₅ ⁻	84,7	87,3	86,0	80,9	83,6	89,0	90,2	91,2	91,5	89,0	80,9	80,9	
	Fr. > 520 °C	8,0	6,9	8,5	14,4	12,6	4,9	3,8	2,9	1,8	5,6	14,3	14,3	
Contenido de materiales sólidos a > 520 °C														
Nivel de desulfuración														
		2,1	1,8	1,6	1,9	2,6	1,7	1,3	1,1	2,1	0,8	0,9	0,9	
		48	58	50	42	42	62	72	79	71	71	67	67	

Tabla 7: Hidrogenación de la muestra B

N.º	Componentes de alimentación	Número y Condiciones de ejemplos												
		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61		
1	Muestra activada B, % en peso	90	85,0	85,0	85,0	85,0	80,0	010	90	85	85	85		
2	Reciclaje, % en peso	-	5,0	5,0	5,0	10,	10,	85	-	5,0	5,0	5,0		
3	Contenido de sólidos de reciclaje, % en peso	-	0,18	0,18	0,18	2,4	2,4	0,18	-	0,18	2,4	2,4		
4	Material de alimentación activado con complejo catalítico, % en peso	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7	8,0	8,0	8,0	8,0		
5	Agua con catalizador, % en peso	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3	2,0	2,0	2,0	2,0		
6	Contenido de Mo en el complejo catalítico, % en peso del material de alimentación	0,02738	0,02138	0,02138	0,02138	0,00679	0,00679	0,04738	0,0213	0,02138	0,00522	0,00522		
7	Mo regenerado, % en peso del material de alimentación	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02197	0,01616	-		
8	Contenido en Mo en el reciclaje, % en peso sobre material de alimentación de alimentación	-	0006	0006	0006	0,02059	0,04074	0,0012	-	-	0006	0,02216		
9	Consumo total de material de alimentación, % en peso	0,2738	0,02738	0,02738	0,02738	0,02738	0,04750	0,04750	0,04750	0,02738	0,02734	0,02738		
10	Consumo de agua, % en peso	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2	2,0	2,0	2,0	2,0		
11	Temperatura en la reacción, °C	446	445	445	445	445	445	445	440	440	440	440		
12	Presión en la zona de reacción, MPa	7,0	9,5	7,0	4,0	7,0	7,0	7	7,0	7,0	7,0	7,0		
13	Velocidad de flujo, h ⁻¹	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2	2,0	2,0	2,0	2,0		
		Indices del proceso												
	C ₁ -C ₄ H ₂ S	6,0	7,1	6,2	4,3	4,2	6,8	6,3	6,7	6,6	5,7	4,3		
	Producción de productos de reacción, % en peso	87,2	87,7	86,8	81,2	83,1	83,1	90,8	85,4	85,1	86,1	77,3		
	Fr. > 520 °C	6,8	5,2	7,0	14,5	12,7	10,1	2,9	7,9	8,3	5,3	18,4		
	Contenido de materiales sólidos a > 520 °C	1,6	1,4	1,7	1,9	3,6	3,8	1,5	1,2	1,3	1,6	3,2		
	Nivel de desulfuración	78	79,6	80,1	67,4	58,1	61,2	81,3	73	76	49	38		

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la hidroconversión de un material de alimentación hidrocarbonado pesado que comprende un catalizador para producir productos de hidrocarburos de puntos de ebullición más bajos, proceso que comprende las etapas siguientes:

5 (a) Activación del material de alimentación

- en el que el material de alimentación hidrocarbonado pesado se dispersa por la aplicación de modificadores fuertes y el material de alimentación disperso se estabiliza mediante la adición de estabilizantes,

- el estabilizante es un compuesto que contiene enlaces polares seleccionado entre acetona, dietil cetona y nitrobenzeno en una cantidad del 0,001 al 0,01 % basado en la masa del material de alimentación,

10 - los modificadores fuertes se seleccionan entre gasóleos de craqueo, resinas de pirólisis o compuestos aromáticos que se han extraído durante la purificación de petróleo (p11p2) en cantidades del 0,5 al 3,5 % basado en la masa total del material de alimentación,

(b) Preparación de un complejo catalizador

15 - en el que una cantidad del 5-10 % en masa del material de alimentación hidrocarbonado pesado activado se mezcla con una solución acuosa de molibdato de amonio de manera que la masa de dicho material de alimentación hidrocarbonado pesado a la masa de agua a paramolibdato sea igual a 1 sobre 0,005-0,05 sobre 5×10^{-5} a 8×10^{-3} ,

- en el que la mezcla resultante se homogeneiza a una temperatura de homogeneización de 60 a 98 °C, de modo que se produce una emulsión estable de dicho complejo catalizador con diámetros de gota de 100 a 7000 nm en donde el número de partículas por 1 cm^3 es igual a 1×10^{14} a 1×10^{16} ,

20 (c)

- La hidrogenación de los hidrocarburos pesados activados restantes en presencia de gas hidrógeno y la emulsión de complejo catalítico de la etapa (b), durante cuya hidrogenación se utilizan la emulsión de catalizador y un gas que contiene H_2 y en la que una primera fracción de la emulsión de catalizador y el gas que contiene H_2 se pulverizan al material de alimentación activado que entra en un calentador de 300 °C a 400 °C con el fin de producir una
25 concentración de compuesto de molibdeno del 0,001 al 0,01 % en masa y en el que las siguientes fracciones de la emulsión de catalizador y gas que contiene H_2 se pulverizan directamente en 2 a 4 fracciones en el reactor a una temperatura de 400 °C a 500 °C, en el que el proceso de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 430 °C a 470 °C bajo una presión de 1 a 15 MPa con una velocidad espacial horaria del material de alimentación de 0,5 a 5 h^{-1} con una relación en volumen de H_2 gas a material de alimentación de 500 a 1500 litros/l de alimentación en un
30 recipiente,

(d) El fraccionamiento de los productos de la etapa (c) en forma de corrientes de líquido- gas por medio de destilación atmosférica y de vacío, en el que se produce al menos el 90 % de fracciones de destilados con puntos de ebullición inferiores a 520 °C,

35 (e) La devolución de los residuos del proceso de destilación al proceso de la etapa (a) después de separar el contenido de partículas sólidas,

(f) La separación de los elementos catalizadores de las partículas sólidas, en el que dichos elementos catalizadores se reciclan a una unidad de preparación del complejo catalizador preliminar.

Fig 1

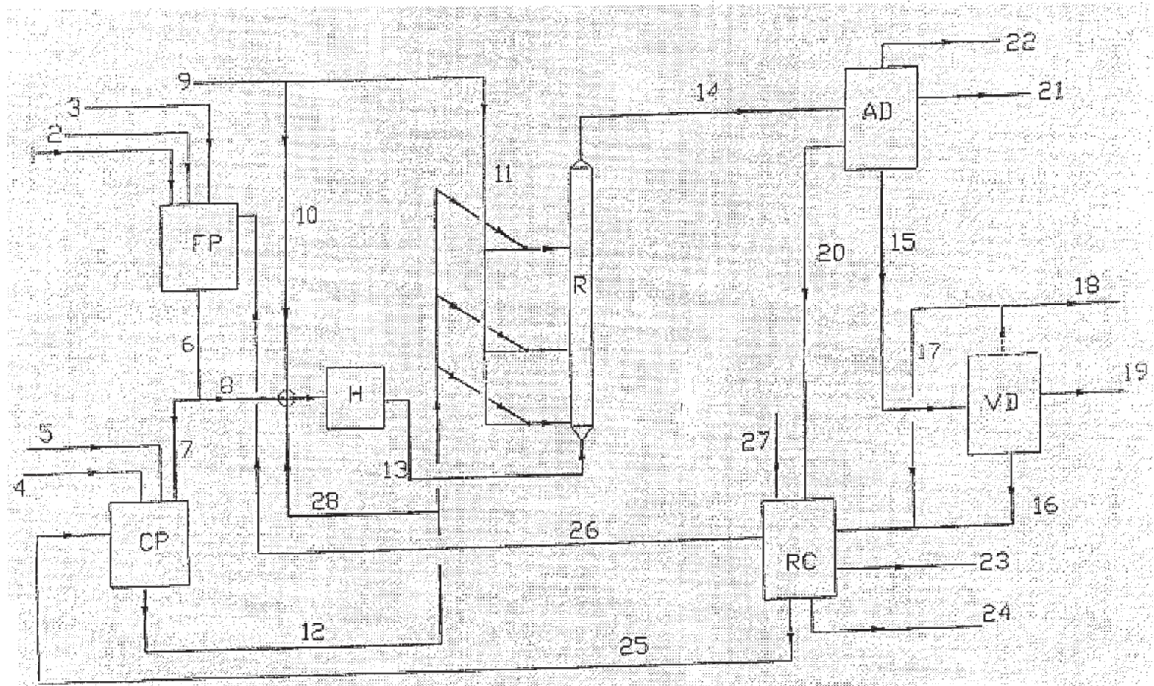


Fig. 2: Esquema del ciclo de complejo catalítico

