

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 327**

51 Int. Cl.:

C10G 49/00	(2006.01)
C10G 49/12	(2006.01)
C10G 49/04	(2006.01)
C10G 65/02	(2006.01)
C10G 49/02	(2006.01)
B01J 31/22	(2006.01)
B01J 27/047	(2006.01)
B01J 27/049	(2006.01)
C10G 65/12	(2006.01)
C10G 67/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2011 PCT/EP2011/061282**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004244**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2011 E 11735616 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2591075**

54 Título: **Procedimiento de hidroconversión para materia prima hidrocarbonada pesada**

30 Prioridad:

06.07.2010 EP 10305745

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

06.07.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE FRANCE (100.0%)
2 place Jean Millier, La Défense
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**BORREMANS, DIDIER;
LACROIX, MAXIME;
LE LANNIC - DROMARD, KATELL;
ROPARS, MARIE y
VENDRELL, GLORIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 622 327 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

Procedimiento de hidroconversión para materia prima hidrocarbonada pesada

La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de una materia prima hidrocarbonada pesada.

5 Más particularmente, dicho procedimiento está dedicado a la hidroconversión de pasta de materias primas pesadas tales como fracciones pesadas de petróleo, carbón, materiales de desecho plásticos o residuos de origen natural.

Según aumenta el precio o la escasez de petróleo crudo, aumenta la demanda para encontrar modos de explotar de manera más adecuada estas materias primas de menor calidad y extraer valores caloríficos de combustión de las mismas.

10 Son ya conocidos procedimientos catalíticos para la hidroconversión y el refinado de materiales de alimentación de hidrocarburo pesado. Por ejemplo, el documento US 6 190 542 desvela un procedimiento de hidrogenación catalítica multietapa que emplea reactores de catalizador dispersado en dos etapas con separadores de fase entre etapas primario y secundario sucesivos y un aparato para el hidrotreatmento con lecho fijo en línea catalítico... En este procedimiento, se suministra una alimentación pesada como una pasta que contiene un catalizador con base de hierro altamente dispersado en un reactor de primera etapa y se hace reaccionar para descomponer la alimentación con alto peso molecular en un peso molecular menor, un contenido en azufre menor y unos destilados y gases de hidrocarburo con menor punto de ebullición. Dos separadores entre etapas retiran el vapor y la corriente de líquido ligero de los efluentes emitidos desde el reactor de primera etapa. La corriente líquida de las fracciones pesadas emitida desde el primer separador entre etapas se alimenta a un reactor catalítico de segunda etapa con menor presión para un hidrocrackeo adicional de la fracción líquida de hidrocarburo en presencia del catalizador con base de hierro altamente dispersado. El vapor superior y las fracciones de líquido ligeras de los efluentes del reactor de segunda etapa se combinan con la corriente de fracción pesada emitida desde el segundo separador entre etapas y se alimentan al reactor de hidrotreatmento que contiene un catalizador soportado. Los efluentes emitidos desde el reactor de hidrotreatmento se separan a continuación, se someten a un fraccionamiento atmosférico seguido de un fraccionamiento al vacío. Las fracciones pesadas del fraccionamiento al vacío pueden reciclarse nuevamente después de la separación sólido-líquido.

15 El documento US 4 592 827 desvela la hidroconversión de crudos pesados con alto contenido en metal y asfalteno en presencia de compuestos metálicos solubles y agua. Los crudos pesados o residuos de vacío se tratan en un procedimiento de hidroconversión térmica en presencia de un catalizador metálico y agua. El nuevo catalizador se introduce en el procedimiento como un precursor catalítico metálico soluble que después se descompone mientras la materia prima adicionada en agua se precalienta a una temperatura de al menos 230 °C aproximadamente. El precursor es preferentemente un compuesto de molibdeno de hidrocarburo soluble tal como el acetilacetato de molibdeno o el naftenato de molibdeno.

20 El documento US 4 770 764 desvela un procedimiento para convertir hidrocarburo pesado en un producto más valioso. El procedimiento comprende añadir al hidrocarburo pesado al menos dos tipos de sustancias que comprenden un metal de transición soluble en petróleo o soluble en agua y un polvo ultra fino con un tamaño de partícula en particular que pueda suspenderse en un hidrocarburo, seguido del craqueo térmico del hidrocarburo pesado en presencia de un gas de hidrógeno o un sulfuro de hidrógeno que contiene gas de hidrógeno y finalmente la recuperación del petróleo de hidrocarburo más ligero. Entre los ejemplos de los compuestos solubles en petróleo que contienen metales de transición se mencionan los n-complejos que contienen un grupo ciclopentadienilo o un grupo alilo como el ligando.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención solo emplea catalizadores no soportados preparados en reactores separados a partir de los precursores.

Existe la necesidad de mejorar la calidad de los productos emitidos desde dichos procedimientos, así como la necesidad de mejorar la operación de la sección de separación, para recuperar metales catalíticos contenidos en la alimentación y suministrar hidrógeno a la sección de reacción.

30 Un primer objeto de la invención es un procedimiento para la hidroconversión de una materia prima hidrocarbonada con una relación atómica H/C de al menos 0,25 en presencia de hidrógeno y al menos un catalizador en al menos un reactor, de acuerdo con la reivindicación 1.

Materia prima

35 El procedimiento de acuerdo con la invención, se emplea para mejorar las materias primas carbonadas que comprenden una relación atómica H/C de al menos 0,25.

Por lo tanto, se pueden mejorar diversas materias primas a través de este procedimiento: residuos atmosféricos y de vacío, alquitrán resultante del desasfaltado, petróleo desasfaltado, efluentes viscofraccionados (craqueo térmico), petróleo de esquisto, ex-pirólisis de biomasa y tratamiento ex-hidrotérmico, carbón y, al menos teóricamente, coque de petróleo de coquización retardada.

Otras materias primas también pueden co-procesarse junto con residuos de petróleo: neumáticos, polímeros, betún para carreteras.

5 Las características generales de las materias primas mencionadas anteriormente se describen a continuación en las tablas 1 a 10 (los datos sobre las materias primas son indicativos ya que el origen del crudo y las condiciones de procesamiento pueden llevar a diferencias sustanciales en sus análisis).

Para algunas materias primas se muestran los resultados de una destilación simulada típica.

Dicho procedimiento de destilación simulado se realiza del siguiente modo:

10 Se introducen hidrocarburos en la columna de cromatografía de gases y se separan de acuerdo con el punto de ebullición creciente. Se aumenta la columna de temperatura. Los puntos de ebullición se deducen a partir de una curva de calibración obtenida en las mismas condiciones de operación con una mezcla de hidrocarburo conocida.

La columna empleada es una Simdis HT 750 de Analytical Controls; longitud 5 m; Lámina = 0,09 µm; Diámetro interno = 0,53 mm (nº. de pieza AC: 24001.065). Como mezcla de calibración puede emplearse lo que sigue:

1. Una mezcla C5-C28 de Analytical Controls (nº. de pieza AC: 59.50.101A),
2. Una mezcla C30-C120 de Analytical Controls (nº. de pieza Ac: 59.50.100B).

15 PI significa Punto Inicial de destilación: temperatura correspondiente al área de una curva del 0,5 % del área total del cromatograma.

PF significa Punto Final de destilación: temperatura correspondiente al área de una curva del 99,5 % del área total del cromatograma.

Tabla 1a: Características típicas del petróleo de esquisto

Característica	Valor observado	Unidad
Densidad relativa	900-1076	kg/m ³
°API	7,9-25	
C	78-86	% en peso
H	7,5-12	% en peso
H/C	1,2-1,7	Relación atómica
O	0,7-7,5	% en peso
S	0,5-7,5	% en peso
N	0,1-2,5	% en peso
Arsina	5,6-50	ppm
Olefinas (número de bromo)	20-1260	g de Br ₂ /100 g

20

Tabla 1b: Destilación simulada típica de petróleo de esquisto

Ejemplo de destilación simulada típica:		
PI	80	°C
10 % en peso	200	°C
20 % en peso	250	°C
50 % en peso	400	°C
70 % en peso	450	°C
90 % en peso	560	°C

5 Los petróleos de esquisto son ricos en impurezas, siendo algunas impurezas venenos catalíticos, como la arsina (AsH₃). La arsina es el peor veneno del catalizador de hidroprocesamiento (NiMo, CoMo). Los procedimientos alternativos para el refinado de petróleo de esquisto se ven perjudicados por la presencia de arsina, que envenena sus funciones catalíticas. Durante el hidrot ratamiento, la arsina se deposita sobre el catalizador y queda atrapada como arseniuro de níquel.

En el procedimiento descrito, se añade continuamente catalizador nuevo, de forma que el envenenamiento del catalizador no repercuta en los rendimientos del procedimiento o en la calidad del efluente.

10

Tabla 2a: Características típicas de residuo atmosférico y de vacío

Característica	Valor observado	Unidad
Densidad relativa	995-1030	kg/m ³
°API	10,7; 5,8	
C	82-85	% en peso
Característica	Valor observado	Unidad
H	9-14	% en peso
H/C	1,3-2	Relación atómica
S	0,3-4	% en peso
Ni	1-94	ppm
V	5-448	ppm
Asfaltenos C ₇ (ASTM D6560)	2-20	% en peso

Tabla 2b: Destilación simulada típica de residuos atmosféricos y de vacío.

Ejemplo de destilación simulada típica:		
PI	433	°C
10 % en peso	544	°C
20 % en peso	576	°C
50 % en peso	636	°C
70 % en peso	688	°C
PF 88% en peso	748	°C

Tabla 3a: Características típicas del alquitrán

Característica	Valor observado	Unidad
Disolvente de desasfaltado	C ₃ a C ₅	-
Densidad específica	1,1-1,2 a sólido	t/m ³
Carbón Conradson	50	% en peso
Azufre	6,5	% en peso

15

Tabla 3b: Destilación simulada típica de alquitrán

Ejemplo de destilación simulada típica:		
1 % en peso	222	°C
10 % en peso	310	°C
30 % en peso	590	°C
50 % en peso	682	°C
PF 57% en peso	740	°C

Tabla 4a: Características típicas de petróleo desasfaltado

Característica	Valor observado	Unidad
Disolvente de desasfaltado	C ₃ a C ₅	-
Densidad específica	0,970-1,025	t/m ³
Carbón Conradson	7-22	% en peso
Azufre	1-5	% en peso
Asfaltenos C ₇	<0,05 -3	% en peso

5

Tabla 4b: Destilación simulada típica de petróleo desasfaltado

Ejemplo de destilación simulada típica:		
PI	371	°C
10 % en peso	513	°C
20 % en peso	543	°C
50 % en peso	603	°C
70 % en peso	643	°C
PF 95% en peso	741	°C

Tabla 5a: Características típicas de residuo viscofraccionado:

Característica	Valor observado	Unidad
Densidad específica	995-1080	kg/m ³
Carbón Conradson	22-33	% en peso

Tabla 5b: Destilación simulada típica de residuo viscofraccionado:

Ejemplo de destilación simulada típica:		
PI	384	°C
10 % en peso	496	°C

10

(continuación)

Ejemplo de destilación simulada típica:		
20 % en peso	536	°C
50 % en peso	613	°C
70 % en peso	680	°C
PF 82% en peso	748	°C

Tabla 6: Características típicas de los polímeros:

Composición básica (base seca)	Valor observado	unidad
C	40-96	% en peso
H	3-4	% en peso
H/C	0,38-1,20	Relación atómica
O	0-50	% en peso

5

Tabla 7: Características típicas del coque de petróleo:

Composición básica (base seca)	Valor observado	unidad
C	86-88	% en peso
H	3-4	% en peso
H/C	0,41-0,56	Relación atómica
N	1	% en peso
S	7,5	% en peso
Ni+V	750	ppm

Tabla 8: Características típicas del bio-petróleo de pirólisis

Característica	Valor observado	Unidad
Contenido de humedad	15-30	% en peso
Composición básica (base seca)		
C	54-58	% en peso
H	5-8	% en peso
N	1,03-1,78	Relación atómica
O	35-40	% en peso
Sólidos	0,2-1	% en peso

Tabla 9: Características típicas de pasta de bio-petróleo obtenido de pirólisis normalmente remitido a gasificación

Característica	Valor observado	Unidad
Contenido de humedad	9-18	% en peso
Composición básica (base seca)		
C	72-75	% en peso
H	3-5	% en peso
H/C	0,48-0,83	Relación atómica
O	20-25	% en peso
Partículas de coque	40	% en peso

Tabla 10: Características típicas de bio-petróleo procedente de conversión hidrotérmica:

Característica	Valor observado	Unidad
Contenido de humedad	9	% en peso
Composición básica (base seca)		
C	73,7	% en peso
H	7,6	% en peso
H/C	1,24	Relación atómica
O	15,3	% en peso
N	3,3	% en peso

5 Sección de preparación

La sección de preparación está dedicada a la preparación de al menos un catalizador que va a emplearse en la sección de reacción.

Cada catalizador se prepara en un reactor mediante activación de un precursor catalítico en un lote con agitación.

10 Cada catalizador se prepara en al menos dos reactores de preparación. Los reactores de la sección de reacción pueden después alimentarse continuamente con el catalizador.

El precursor catalítico se inyecta por ejemplo en el lote con agitación junto con un agente de sulfuración con el fin de formar el catalizador activado. El agente de sulfuración puede ser por ejemplo DMSO (dimetilsulfóxido), DMDS (disulfuro de dimetilo), azufre elemental o H₂S, puro o en mezclas procedentes de fuentes de refinería.

15 La activación del precursor catalítico (conversión del precursor en especies de azufre activas del metal contenido en el precursor) puede conseguirse en recipientes especializados.

La mezcla se calienta en condiciones de funcionamiento programables (temperatura, presión, concentración o agente de sulfuración, tiempo de residencia).

20 Se mezcla una materia prima hidrocarbonada (que puede ser la misma o diferente a la materia prima tratada en la sección de reacción) con el precursor del catalizador, y finalmente con otros aditivos, en unas concentraciones adecuadas dependiendo del tipo de materia prima.

De este modo, la materia prima así introducida en el reactor de preparación se calentará ventajosamente antes, con el fin de reducir su viscosidad. Después se mezcla junto con un precursor de catalizador.

Si la materia prima contiene suficiente azufre elemental o cualquier otro agente de sulfuración, debe evitarse la adición de un agente de sulfuración específico.

25 Como alternativa, la materia prima puede mezclarse con el catalizador activo en un reactor especializado adicional

distinto del reactor de preparación.

Preferentemente, se añade hidrógeno (o una mezcla de hidrógeno y H₂S) a cada reactor de preparación. Tal adición de hidrógeno ayuda a controlar la actividad de la especie de azufre muy activa del catalizador activado de tal forma que se reduce o evita la coquización del catalizador.

- 5 Con el fin de mejorar la dispersión aditiva y limitar la formación de espuma, se pueden añadir sólidos triturados u otros aditivos (agentes de dispersión...) (ejemplo coque triturado, 2 % en peso, granulometría 300 a 500 micras; alúmina; tiosilicatos; sulfonatos de carbonato de calcio; así como cualquier otro aditivo adecuado como los descritos en el documento US 5.594.945).

- 10 Se añade el precursor catalítico bajo una concentración diferente, dependiendo del tipo (octoato, naftenato, metaloceno, óxido...).

Se añaden metales activos bajo su estado sulfatado para el hidroprocesamiento con concentraciones de 10 a 100000 ppm (relación en peso del metal de transición con respecto a la materia prima), preferentemente de 100 a 10000 ppm, más preferentemente de 200 a 1000 ppm.

Los metales activos para el hidroprocesamiento son preferentemente: Mo, Ni, Co, W, Cr, V, Fe.

- 15 El precursor catalítico puede añadirse de diversas formas: soluble en agua, soluble en petróleo o sólido finamente pulverizado.

La activación del precursor catalítico puede conseguirse en recipientes especializados.

- 20 Dependiendo del tipo de aditivo catalítico y la composición y de la materia prima (pesada) a tratar, las condiciones de funcionamiento para la activación a aplicar son diferentes: temperatura (incluyendo a veces fases), presión, relación del agente de sulfuración, agitación.

Para permitir mayor flexibilidad, los reactores de preparación pueden estar especializados para la activación del precursor catalítico. Por lo tanto, Ventajosamente, puede conseguirse la alimentación continua a un reactor de la sección de reacción y, lo que es más, los reactores de preparación de catalizador pueden alimentar diferentes sistemas catalíticos a los reactores de la sección de reacción.

- 25 Dos (o más) recipientes de este tipo pueden disponerse en paralelo, de forma que pueden activarse esos dos precursores catalíticos diferentes. De esta forma, el hidroprocesamiento puede beneficiar el efecto sinérgico de diferentes sistemas catalíticos.

Además, pueden añadirse diferentes sistemas catalíticos a diferentes reactores de la sección de reacción.

Por ejemplo, al menos un reactor de preparación puede alimentar uno o más reactores de la sección de reacción.

- 30 Como alternativa, cada reactor de preparación puede estar especializada para la alimentación de los catalizadores a al menos un reactor de hidroconversión o al menos a un reactor de hidrotratamiento de la sección de reacción.

- 35 La hidroconversión hace referencia a la rotura de enlaces en las moléculas de hidrocarburos bajo una atmósfera de hidrógeno para disminuir o suprimir la formación de coque y gas (C1-C4). La rotura de enlaces en sí se activa principalmente por la temperatura, empleándose el catalizador para promover la incorporación de hidrógeno en los productos. El término hidroconversión se emplea para diferenciarlo de "hidrocraqueo" en el que la rotura de enlaces se promueve por el catalizador.

Los catalizadores para los procesamientos de hidroconversión se basan en metales del Grupo IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB y IIB.

- 40 El hidrotratamiento hace referencia a la retirada de contaminantes como el azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, CCR (Residuo de Carbón Conradson) de una corriente de hidrocarburo con atmósfera de hidrógeno. Los catalizadores para el hidrotratamiento son los mismos que para la hidroconversión, sin embargo, con una preferencia, gracias a su mayor actividad, por los metales de los grupos VB y VIB, potenciados o no con metales del grupo VIII.

La hidroconversión se efectuará preferentemente antes del hidrotratamiento, aunque el hidrotratamiento pueda preceder a la hidroconversión.

- 45 Ventajosamente, el/los catalizador(es) dedicado(s) a la hidroconversión contiene(n) un metal de transición seleccionado del grupo VB, VIB, VIII, en un estado activado, y el/los catalizador(es) especializado(s) para el hidrotratamiento contiene(n) dos metales de transición en un estado activado, un metal de transición seleccionado del grupo VB, VIB, VII y otro metal de transición seleccionado del grupo VIII.

- 50 El/los catalizador(es) especializado(s) para la hidroconversión pueden contener V, Mo o Fe y catalizador(es) especializado(s) para el hidrotratamiento pueden contener Mo- Ni, o Mo - V, o Fe-Ni.

Pueden emplearse diferentes precursores de catalizador para cada catalizador.

Los precursores de catalizador pueden seleccionarse de naftenatos, octoatos $(C_7H_{15}COO)_xM$, en los que M es el metal y $3 < x < 5$, y óxidos,

5 Por ejemplo, los precursores que contienen Mo serán los naftenatos, los precursores que contienen Ni serán octoato, tal como el 2-etil-hexanoato, y los precursores que contienen V serán acetilacetato o acetoacetato.

10 Como alternativa, un precursor de un catalizador monometálico también puede ser un compuesto de coordinación organometálico de fórmula $C_1C_2ML_n$ (I), en el que - M es un metal de transición seleccionado del grupo IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB o IIB de la tabla periódica de elementos, - C_1 y - C_2 son ligandos de aril-hidrocarburo monocíclicos o policíclicos que tienen enlace pi con M, o ligando de polienos monocíclico o policíclico con enlace pi con M, siendo - C_1 y - C_2 iguales o diferentes, comprendiendo cada uno de - C_1 o - C_2 de 0 a 5 sustituyentes R, siendo cada sustituyente R igual o diferente, seleccionándose R de:

15 una estructura de anillo monocíclica o policíclica, C3-C8 sustituida o no sustituida, que está parcialmente insaturada, insaturada o aromática, condensada o no condensada al ligando - C_1 o - C_2 ,
un radical hidrocarbilo alicíclico, C3-C8 sustituido o no sustituido, parcialmente insaturado o insaturado, lineal o ramificado,
20 un radical hidrocarbilo saturado, C1-C8, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado,

siendo - C_1 y - C_2 independientes o conectados a través de al menos un sustituyente R,
- L es un ligando con enlace sigma a M, n es un número entero igual que 0 a 3, cada - L es, de forma independiente, un ligando monovalente.

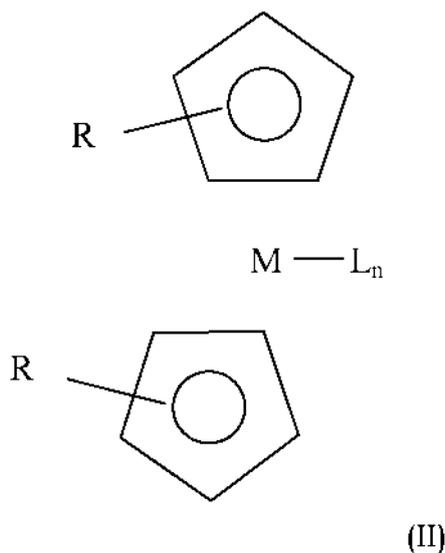
20 Un anillo condensado es un anillo que tiene dos átomos de carbono y un enlace en común con otro anillo.

Ventajosamente, en la fórmula $C_1C_2ML_n$, cada uno de C_1 o C_2 es un ligando de polieno monocíclico C5-C8 que comprende de 0 a 5 sustituyentes R, siendo cada sustituyente R el mismo o diferente, definiéndose R como se ha indicado anteriormente.

25 Los polienos son compuestos orgánicos poli-insaturados que contienen una o más secuencias de enlaces carbono-carbono dobles y simples alternos.

Por ejemplo, cada uno de C_1 o C_2 puede ser ciclopentadieno sustituido o no sustituido. Los sustituyentes pueden ser los mismos que los sustituyentes R descritos anteriormente.

Ventajosamente, el compuesto de coordinación organometálico es un compuesto de metalloceno que presenta la fórmula general (II) a continuación.



30 En el que los ligandos de ciclopentadienilo sustituidos o no sustituidos con R forman un enlace pi con M, y los ligandos L forman un enlace sigma con M, y en el que M, L, R y n se definen como en la fórmula (I).

Por lo tanto, los compuestos de metalloceno consisten en dos aniones de ciclopentadienilo (sustituidos o no) enlazados a un centro de metal en una estructura en forma de "sándwich".

Ventajosamente, en las fórmulas (I) o (II), M se selecciona del Grupo IIA, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la tabla periódica de elementos, preferentemente M se selecciona de Fe, V o Mo.

Ventajosamente, en las fórmulas (I) o (II), el ligando -L se selecciona de:

- Hidruros (-L = -H)
- 5 • Haluros (-L = -F, -Cl, -Br, -I)
"Pseudohaluros" (-L = -CN (cianuro))
- Alcóxido (-L = -OR)
Tiolato (-L = -SR)
- 10 • Amida (-L = -NR₂)
Fosfuro (-L = -PR₂)
- -L = -ER₃ o -EX₃ (con E = Si, Ge, Sn;)
- Alquilo (-L = -CH₂R u otro)
Alqueno (-L = -CHCHR)
Alquino (-L = -CCR)
- 15 • Acilo (-L = -COR)
- Isocianuro (-L = -CNR)
Nitrosilo (-L = -NO)
Diazenuro (-L = -NNR)
Imida (-L = =NR)
- 20 • -L = -PR₃, -PX₃, -AsR₃, -SbR₃ y aminas
- L = ER₂ (con E = O, S, Se, Te)

En el que X es un átomo de halógeno y R es un grupo alqueno, alquilo C1-C8, preferentemente C1-C6, lineal o ramificado o un grupo aromático o alicíclico C3-C8.

De acuerdo con la invención, en las fórmulas (I) o (II), M es Mo, el ligando -L es Cl y n es igual a 2. 20

- 25 Se añade el precursor catalítico bajo una concentración diferente, dependiendo del tipo (octoato, naftenato, metaloceno, óxido...) con diversas formas, soluble en agua, soluble en petróleo o sólido finamente pulverizado.

Los precursores de metal solubles en petróleo están disponibles o bien como sólidos puros (metallocenos) o bien como soluciones en hidrocarburos.

- 30 En los precursores sólidos solubles en petróleo puros, el contenido de metal se sabe por el peso atómico del metal y el peso molecular de la molécula precursora. Por tanto, se puede calcular la cantidad de precursor a añadir a la materia prima para obtener una concentración de metal determinada en la materia prima.

Las soluciones de precursores solubles en petróleo en hidrocarburos se analizan en cuando a su contenido de metal. Por tanto, se puede calcular la cantidad de solución a añadir en la materia prima para obtener una concentración de metal determinada en la materia prima.

- 35 Sección de reacción

La sección de reacción puede contener uno o más reactores en serie para el hidroprocesamiento de la materia prima.

Preferentemente, se emplean al menos dos reactores.

Cada reactor puede funcionar en un reactor de flujo ascendente o descendente. Estos reactores son preferentemente reactores continuos de tanque agitado CSTR.

- 40 El hidrógeno puede añadirse aguas arriba de cada reactor.

Cada reactor se alimenta con al menos una pasta emitida desde un reactor de preparación.

La pasta, que consiste en materia prima que contiene el catalizador activado, hidrógeno y finalmente otros aditivos, e hidrógeno adicional si se necesitase, se presuriza y entra en la sección de reacción.

Preferentemente, la pasta se precalienta antes de la presurización.

- 45 De acuerdo con la invención, la sección de reacción comprende un reactor de hidroconversión y un reactor de

hidrotratamiento.

El reactor de hidroconversión se mantiene preferentemente a una temperatura de 360 a 480 °C, preferentemente de 400 a 440°, y a una presión de 50 a 300 b, preferentemente de 100 a 200 b.

- 5 La fase de hidrotratamiento (HT2: 50) se mantiene preferentemente a una temperatura de 360 a 480 °C preferentemente de 380 a 440°, y a una presión de 50 a 300 b, preferentemente de 100 a 200 b.

Sección de preparación

Esta sección tiene por objeto el tratamiento de los efluentes líquidos emitidos desde la sección de reacción.

La sección de separación comprenderá ventajosamente un fraccionamiento atmosférico seguido de un fraccionamiento al vacío.

- 10 Preferentemente, los efluentes líquidos emitidos por la sección de reacción se vaporizan instantáneamente para retirar los gases antes de que se envíen al fraccionamiento atmosférico. estos gases pueden contener hidrocarburos, H₂ y H₂S. Tras retirar los hidrocarburos, la corriente que contiene H₂ y el H₂S puede reciclarse: H₂ para el consumo del procedimiento y H₂S para la activación del precursor catalítico.

- 15 El fraccionamiento atmosférico y el fraccionamiento al vacío pueden realizarse empleando una columna destilación convencional o con tecnologías de evaporador de capa fina.

La fracción pesada del fraccionamiento atmosférico se envía al fraccionamiento al vacío.

Una parte de la fracción pesada de este fraccionamiento atmosférico también puede reciclarse de nuevo parcialmente a uno o varios reactores de la sección de reacción.

- 20 La fracción pesada del fraccionamiento al vacío puede reciclarse de nuevo total o parcialmente a al menos uno de los reactores de la sección de reacción.

Ventajosamente, La fracción pesada del fraccionamiento al vacío se recicla de nuevo total o parcialmente a un reactor con condiciones de funcionamiento más suaves o con un catalizador específico. Esto puede ser particularmente ventajoso ya que la fracción pesada de vacío, que ya ha pasado a través de la sección de reacción, podría ser más difícil y/o específica de convertir.

- 25 Preferentemente, la fracción pesada del fraccionamiento al vacío se recicla total o parcialmente de nuevo a un reactor de hidrotratamiento, situado aguas abajo de un reactor de hidroconversión de la sección de reacción.

También puede reciclarse la parte superior gaseosa del fraccionamiento atmosférico y/o del fraccionamiento al vacío en uno o varios reactores de la sección de reacción.

Separación de los sólidos contenidos en los efluentes líquidos emitidos desde la sección de reacción

- 30 Los efluentes líquidos emitidos desde la sección de reacción contienen sólidos (catalizador, mena, coque, sedimentos). Estos sólidos pueden contribuir al taponamiento durante la operación y a la deterioración del material.

Estos sólidos incluyendo el catalizador, aditivo, o sedimentos/coque pueden retirarse empleando una separación líquido/sólido.

Pueden emplearse distintas separaciones: filtros membranas o centrífugas.

- 35 El tamaño de los filtros se elegirá dependiendo del precursor catalítico y los aditivos añadidos.

De acuerdo con la invención, se proporciona un aparato de separación líquido/sólido en la sección de separación.

Tal como se menciona anteriormente, la sección de separación comprende preferentemente un fraccionamiento atmosférico seguido de un fraccionamiento al vacío.

- 40 En una primera variante, el aparato de separación líquido/sólido se situará aguas abajo del fraccionamiento al vacío, para separar los sólidos contenidos en el residuo de vacío. Sin embargo, esta variante no es preferente ya que el residuo de vacío (denominado copos) es viscoso y tiene una densidad cercana a los sólidos que van a retirarse. Las membranas y los filtros pueden estar sujetos al taponamiento. Las centrífugas puede que no sean muy eficientes ya que su eficacia aumenta con la densidad diferencial entre los dos elementos a separar.

- 45 Ventajosamente, esta separación sólido-líquido tendrá lugar aguas arriba del fraccionamiento, efectuándose la filtración con una fracción líquida menos viscosa y menos densa.

En una variante, el aparato de separación líquido/sólido se situará aguas arriba del fraccionamiento atmosférico.

Preferentemente, el aparato de separación líquido/sólido trata después un efluente de evaporación instantánea, aguas abajo de un recipiente de evaporación inmediata.

En otra variante, el aparato de separación líquido/sólido se situará aguas arriba del fraccionamiento al vacío, para la filtración del residuo atmosférico.

- 5 El líquido emitido desde el aparato de separación líquido/sólido está libre de sólidos, o pobre en sólidos según la eficiencia de la separación (o porosidad del filtro).

Ventajosamente, el aparato de separación líquido/sólido es un filtro multietapa, por ejemplo con una primera etapa que tiene partículas de un tamaño superior o igual a 100 micras y una segunda etapa que retenga partículas finas de un tamaño superior o igual a 10 micras.

10 Tratamiento de residuos emitidos desde la sección de separación

Los copos son los residuos finales del procesamiento de la pasta. Con frecuencia son residuos muy pesados que contienen especies con un punto de ebullición muy alto y la mayoría de los metales que se presentaban en la materia prima cruda inicial. Los copos también contienen el catalizador de pasta agotado que generalmente consiste en especies calcogenuros de metal, siendo el metal típicamente molibdeno, tungsteno o hierro.

- 15 Por todos estos motivos, los copos resultan una preocupación en los procedimientos de hidroconversión de pasta. Los copos se queman principalmente para la producción de calor.

El consumo de hidrógeno es muy importante en una planta de pasta. La falta de hidrógeno siempre da como resultado la conversión deficiente de residuos y generación de productos de poca calidad.

- 20 Se ha encontrado que la valorización de copos puede optimizarse empleando un procedimiento de gasificación/oxidación parcial (POX).

El procedimiento de gasificación/oxidación parcial lleva en primer lugar a la recuperación de metal (catalizador y metales contenidos en la materia prima) y en segundo lugar a la generación de hidrógeno. La gasificación/oxidación parcial permite la recuperación del catalizador, junto con níquel residual y vanadio u otros metales valiosos contenidos en la materia prima.

- 25 La gasificación/oxidación parcial implica la producción de gas de síntesis que generará ventajosamente hidrógeno para alimentar parcialmente el procedimiento de hidroconversión que consume una alta cantidad de hidrógeno. La carga de hidrocarburos (copos de pasta) se quema en unos hornos especializados en presencia de agua y oxígeno a aproximadamente 1300 °C para producir hidrógeno y monóxido de carbono.

- 30 La unidad de gasificación/POX puede estar especializada para el procedimiento de hidroconversión de pasta o compartirse con una unidad existente (co-alimentación).

Las unidades de POX que funcionan en materia prima líquida (ejemplo: residuos de vacío de primera destilación, residuos de vacío viscofraccionados) pueden tratar sólidos mezclados junto con la materia prima (o disueltos en la materia prima).

- 35 Ventajosamente, en el procedimiento de la invención, la etapa de tratamiento de residuos comprende, tras una oxidación parcial, una etapa para la recuperación de metales originalmente contenidos en el catalizador y/o en la materia prima.

Así, los metales recuperados pueden emplearse por ejemplo para producir metal nuevo que contiene catalizador.

- 40 Preferentemente, dicha etapa para la recuperación de los metales se somete sucesivamente a (i) calcinación para retirar el material que contiene carbono, (ii) lavado con agua, (iii) acidificación con ácido sulfúrico para obtener un agua ácida y un primer precipitado que se separa, (iv) alcalinización de dicha agua ácida con hidróxido de sodio para obtener un agua alcalina y un segundo precipitado que se separa,

Preferentemente, dicha calcinación se efectúa para recoger monóxido de carbono e hidrógeno.

Ventajosamente, se añade (FeCl(SO₄)) en las etapas (iii) y (iv).

- 45 Preferentemente, el procedimiento para reciclar se somete a una etapa más (v) en la que el agua alcalina se neutraliza adicionalmente con un ácido.

El pentóxido de vanadio (V₂O₅) y la aleación hierro-molibdeno-níquel puede obtenerse mediante introducción de un primer y/o segundo precipitado en las etapas (iii) (iv) en el hierro fundido.

Se detalla a continuación una realización de este procedimiento de reciclaje.

Después de haber sido enfriado en la salida de los reactores de gasificación, el gas crudo se limpia con agua en

circulación para retirar el hollín. Una unidad de tratamiento de hollín extrae el hollín, que se recicla (co-alimentación o disolvente) del agua residual.

La corriente de agua residual contiene todos los metales y partículas metálicas pesadas, tales como vanadio, níquel, azufre, sustancias oxidables y metales catalíticos.

5 El agua residual se somete a un tratamiento desmetalizador químico de dos etapas de reacción-precipitación-separación, respectivamente a un pH ácido y alcalino con la adición de aditivos de floculación. Una mezcla de lodo V/Ni que contiene opcionalmente metales catalíticos se recupera en un depósito intermedio de lodo. El lodo se deshidrata entonces hasta una humedad residual del 25-35 % a través de una filtración para obtener una torta. Dicho procedimiento de procesamiento de agua residual se describe a continuación en detalle con respecto a la figura 5.

10 La torta resultante se seca adicionalmente si se elige un reciclado de metal pirometalúrgico. En este caso, las tortas se cargan en hierro fundido para obtener aleación de hierro-molibdeno-níquel reducido que es valioso para los fabricantes de acero, y se retira una capa superior constituida de pentóxido de divanadio (V_2O_5). El V_2O_5 puede procesarse empleando metalurgia estándar para obtener aleaciones vanadio-hierro o vanadio puro, dependiendo del procedimiento de refinado y la especificación del producto prevista.

15 Los procedimientos hidrometalúrgicos y electroquímicos también pueden ser útiles para el aislamiento de los constituyentes metálicos de la torta. Los procedimientos descritos por M. Marafi y A. Stanislaus en *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2008), 1-26 y las referencias citadas en el mismo son apropiadas para este fin.

20 El molibdeno y el níquel, o el molibdeno y el vanadio pueden emplearse como sulfuros para la hidroconversión y/o hidrotreatmento de pasta. Estas combinaciones pueden tener ventajas en términos de, por ejemplo, desulfuración o retirada de arsénico en el procedimiento de pasta, dependiendo de la materia prima. A este respecto, pueden emplearse tortas brutas y retirar solo uno de níquel y vanadio y hacer un ajuste en el elemento restante, en concreto, molibdeno. Óxido de molibdeno puro, óxido de hierro u óxido de tungsteno pueden emplearse para la preparación del catalizador de pasta. Como alternativa, pueden emplearse otras fuentes de Mo, Fe o W que mejorarán la solubilidad de las especies metálicas en medios de hidrocarburos líquidos tales como el petróleo crudo. Por ejemplo, el dicitropentadienil hierro o dicloruro de dicitropentadienil molibdeno es adecuado para la preparación de sulfuro de molibdeno o sulfuro de hierro finamente dispersado.

25 Normalmente, las especies metálicas solubles se sulfuran empleando azufre elemental o H_2S o cualquier fuente de sulfuro adecuada como el disulfuro de dimetilo (DMDS), el disulfuro de dietilo (DEDS) o un mercaptano como el metil mercaptano o un etil mercaptano.

30 Ventajosamente, los catalizadores pueden prepararse empleando gas que contiene H_2S emitido desde una corriente de refinería tal como (i) gas de combustión o (ii) gas rico en H_2S que se dedica a la alimentación de las unidades de recuperación de azufre (SRU) (por ejemplo unidades Claus).

35 En cualquier caso, se desea que la sulfuración de especies metálicas homogéneas en medios orgánicos o acuosos no de como resultado partículas de sulfuro metálico finamente divididas con una granulometría definida. La granulometría se puede ajustar variando la agitación, la temperatura del recipiente de reacción y la tasa de introducción de del reactivo de sulfuración o de especies metálicas.

40 En caso de un catalizador de mena (por ejemplo MoS_2 = molibdenita), la granulometría se comprende entre 10 a 500 micras, preferentemente 100 a 200 micras. La concentración asciende a 1 % en peso cuando el reactor de pasta está en funcionamiento.

En caso de un precursor liposoluble o hidrosoluble (por ejemplo dicloruro de dicitropentadienil molibdeno o dicitropentadienil hierro), la concentración del respectivo preparado sulfuro de molibdeno (MoS_2) y sulfuro de hierro (FeS) en el reactor del lecho fluidizante en funcionamiento es de hasta 1000 ppm, preferentemente entre 100 y 300 ppm.

45 Ahora se describe la invención con referencia a las figuras adjuntas 1-5, las cuales representan procedimientos no limitativos para mejorar una materia prima pesada y para reciclar metales contenidos en un residuo que contiene metal emitido desde ahí.

50 La figura 1 es una representación esquemática de una primera realización del procedimiento de la invención;
La figura 2 es una representación esquemática de una segunda realización del procedimiento de la invención;
La figura 3 es una representación esquemática de una tercera realización del procedimiento de la invención;
La figura 4 es una representación esquemática de una cuarta realización del procedimiento de la invención;
La figura 5 representa una unidad de tratamiento de agua residual para el reciclaje de metales contenidos en aguas residuales emitidas desde el procedimiento de gasificación/oxidación parcial de un residuo que contiene metal emitido desde una unidad de pasta como se describe en la figura 1. La figura 6 representa los rendimientos de H_2S (% en peso) para los diferentes ensayos del ejemplo 1 (tiempo de reacción: 1 h; temperatura: 430 °C). La figura 7 representa la relación atómica H/C en líquido en la fracción 500+ para los diferentes ensayos del ejemplo 1 (tiempo

de reacción: 1 h; temperatura: 430 °C).

La figura 8 representa la conversión de la fracción 500+ como una función de la temperatura del reactor con dos precursores catalíticos de hierro solubles en petróleo: ferroceno (Fe-cene) y octoato de hierro (Fe-octo). Condiciones sometidas a ensayo (ejemplo 2): tiempo de reacción: 1 h; concentración del catalizador: 5000 ppm en peso de metal. Las cruces (x) indican pasadas en las que tuvo lugar la formación de coque.

5 La figura 9 representa la conversión de la fracción 500+ como una función de la temperatura del reactor con dos precursores catalíticos de molibdeno solubles en petróleo: molibdenoceno (Mo-cene) y octoato de molibdeno (Mo-octo). Condiciones sometidas a ensayo (ejemplo 3): tiempo de reacción: 1 h; concentración del catalizador: 5000 ppm en peso de metal. Las cruces (x) indican pasadas en las que tuvo lugar la formación de coque.

10 El procedimiento de la invención, que se dedica más particularmente a materias primas pesadas, consiste en diversas secciones: una sección de preparación en la que se preparan aditivo y materia prima, una sección de reacción, una sección de separación. Cada sección puede estar compuesta por diferentes unidades:

- La sección de preparación que puede comprender: activación del precursor, adición de hidrógeno, mezcla de catalizador y materia prima; calentamiento;
- 15 - La sección de reacción puede comprender uno o más reactores en serie (sin limitación);
- La sección de separación puede comprender separadores, fraccionamiento atmosférico, y fraccionamiento al vacío.

Se realizará una descripción detallada con referencia a la figura 1.

En el ejemplo representado en la figura 1, la sección de preparación comprende dos reactores de preparación 10 y 20.

Cada reactor de preparación 10, 20 se alimenta con materia prima 11, 21 respectivamente.

20 Como ya se ha mencionado, esta materia prima puede ser la misma o diferente para cada reactor de preparación y esta materia prima puede ser la misma materia prima que va a tratarse o puede ser un hidrocarburo líquido, por ejemplo usado como disolvente.

Hidrógeno H₂ 12, 22, o una mezcla de hidrógeno y H₂S se alimenta también a los reactores de preparación 10, 20 respectivamente.

25 Cada uno de los reactores de preparación 10, 20 se alimenta respectivamente, con un precursor catalítico 13, 23 respectivamente, que puede ser el mismo o diferente. El precursor catalítico puede presentarse de diversas formas: soluble en agua, soluble en petróleo o sólido finamente pulverizado.

30 Para la activación del precursor catalítico en cada reactor de preparación 10, 20, puede añadirse un agente de sulfuración 15, 25, respectivamente, (DMDS, DMSO, H₂S, azufre elemental, ...) tal como se representa en la figura 1. La adición de un agente de sulfuración puede que no sea necesaria si la materia prima contiene azufre suficiente.

Con el fin de mejorar la dispersión del precursor catalítico dentro de cada reactor de preparación 10, 20, se pueden añadir sólidos triturados u otros aditivos 14, 24 (tales como coque triturado, 2 % en peso, granulometría 300 a 500 micras).

35 La sección de preparación también comprende un pre-calentador 30 para calentar la pasta 31 emitida desde el reactor de preparación 10 o la pasta 26 emitida por el reactor de preparación 20.

Al menos una parte de la materia prima a tratar 32 puede introducirse también aguas arriba del pre-calentador 30.

La pasta calentada 41 emitida por el pre-calentador 30 se conduce a la sección de reacción.

40 La sección de reacción comprende en el ejemplo dos reactores de hidroprocesamiento 40 y 50 en serie para las etapas de hidroprocesamiento HT1 y HT2 respectivamente, alimentándose los efluentes 51 emitidos desde el reactor 40 al reactor 50.

Si fuese necesario, puede añadirse hidrógeno adicional 42, 52, aguas arriba de cada reactor de hidroprocesamiento 40, 50 respectivamente.

Como se representa, la pasta 27 emitida por uno de los reactores de preparación (20 en el ejemplo) puede alimentar el segundo reactor de hidroprocesamiento 50.

45 Los efluentes 56 emitidos desde la sección de reacción se tratan a continuación en la sección de separación.

En la sección de separación, los efluentes 56 se evaporan inmediatamente en un recipiente especializado 55 con el fin de retirar los gases 57.

La sección de separación también comprende un fraccionamiento atmosférico D1 seguido por un fraccionamiento al vacío D2.

50 Los efluentes líquidos 61 obtenidos se conducen a un aparato de fraccionamiento atmosférico 60. La parte superior del

fraccionamiento atmosférico 62 se condensa y recupera. La fracción pesada del fraccionamiento atmosférico 63 se envía a un aparato de fraccionamiento al vacío 70. Se recuperan otros productos 64 del fraccionamiento atmosférico (sin representar en las figuras 2-4).

La parte superior del fraccionamiento al vacío 71 se condensa y recupera.

- 5 La fracción pesada del fraccionamiento al vacío 73 puede enviarse a purgar a través de la línea 74 o puede reciclarse total o parcialmente de nuevo al primer reactor 40 a través de la línea 76 o al segundo reactor 50 a través de la línea 77.

Se recuperan otros productos 72 del fraccionamiento al vacío.

- 10 La sección de separación también comprende un aparato de separación sólido-líquido 80 (representado en las figuras 2-4) para retirar sólidos de corrientes circulando en la sección de separación. Entre estos sólidos se incluye el catalizador, aditivo, o sedimentos/coque.

Pueden emplearse distintas separaciones: filtros membranas o centrifugas.

El tamaño de los filtros depende del precursor catalítico (corriente 13 y 23) y de los aditivos añadidos (corriente 14 y 24).

Las figuras 2, 3 y 4 difieren unas de otras únicamente por la posición del aparato de separación sólido-líquido 80.

- 15 En la figura 2, el aparato de separación sólido-líquido 80 se sitúa aguas abajo del fraccionamiento al vacío para la separación de sólidos contenidos en la fracción pesada del fraccionamiento al vacío 73. Se sitúa preferentemente aguas arriba de la purga 74 o del reciclaje 76, 77.

En la figura 3, el aparato de separación 80 se sitúa aguas arriba del fraccionamiento atmosférico 60 y aguas abajo del recipiente de evaporación inmediata 55 para la separación de sólidos contenidos los efluentes líquidos 61.

- 20 En la figura 4, el aparato de separación sólido-líquido 80 se sitúa aguas arriba del fraccionamiento al vacío 70 y aguas abajo del fraccionamiento atmosférico 60 para la separación de sólidos contenidos en la fracción pesada del fraccionamiento atmosférico 63.

- 25 En todas las realizaciones, se recuperan en la corriente 83 los sólidos emitidos por el aparato de separación 80, en la que la corriente 84 líquida está libre de sólidos o baja en contenidos sólidos según la eficacia de separación (o porosidad del filtro).

Los sólidos recuperados en la corriente 83 se tratan en una unidad POX, en la que se queman a 1300 °C en presencia de agua y oxígeno para producir monóxido de carbono, hidrógeno y un residuo que contiene metal.

Este residuo que contiene metal se recoge y se calcina para retirar el material que contiene carbono. El gas resultante se limpia con agua en circulación para retirar el hollín.

- 30 Ahora se describe el procedimiento de procesamiento de agua residual con respecto a la figura 5.

- 35 El agua residual 91 se trata en una columna de separación 90 para la retirada de gas en presencia de vapor 92. El agua desgasificada 101 se conduce a continuación a un primer recipiente de reacción con agitación 100, en el cual se añade una solución de clorosulfato de hierro (III) FeClSO_4 al 40 % en peso, una solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 al 96 % en peso, una solución de hidróxido de sodio al 23 % en peso si fuese necesario, así como una solución de polielectrolito.

- 40 La dosificación de FeClSO_4 se regula de tal forma que se añaden de 22 a 27 l/h a 80 a 120 m³/h de agua residual. La dosificación de H_2SO_4 es la adición principal para garantizar un valor de pH ácido. El valor de pH se ajusta entre 4,5 y 5,5. Puede añadirse una solución de NaOH si fuese necesario para regular el valor de pH. Se añade alrededor de 300 a 400 ml de una solución de polielectrolito por m³ de agua residual entre el recipiente de reacción 100 y un espesante de clarificación y un separador 110 como aditivo de floculación para mejorar la capacidad de sedimentación de la materia sólida que se forma. Un ejemplo de aditivo de floculación (polielectrolito) incluye una mezcla de polímeros, tensioactivos y sílice.

- 45 El espesante de clarificación y el separador 110 (instrumento: SEDIMAT - espesante de clarificación pesado) permite la separación de la materia sólida. La materia sólida se hunde lentamente hacia el fondo del recipiente y se espesa formando un lodo. El lodo fluye hacia un tanque de almacenamiento intermedio de lodos, depósito de la parte de desagüe del procedimiento para obtener un primer precipitado 112; mientras que el agua clarificada restante (agua ácida 121) fluye hacia el recipiente de reacción 120.

- 50 Dentro del recipiente de reacción 120, se añade algo de aditivo de floculación (0,5 a 2 l/hora) y la adición de FeClSO_4 regula el valor de pH básico, entre aproximadamente 7,8 y 8,5 (la ventaja del FeClSO_4 es minimizar la adición de NaOH). De igual forma, algo de polielectrolito optimiza la floculación. En este caso, el polielectrolito es un aditivo de floculación catiónico que mejora la floculación y la precipitación, y por tanto la recuperación del metal.

El agua alcalina 131 emitida desde el recipiente de reacción 120 se lleva a un segundo separador 130 en el que se recupera un segundo precipitado 132.

5 El agua clarificada separada (agua alcalina 131) se neutraliza adicionalmente en un recipiente de neutralización 140 mediante la adición de H₂SO₄ y se recoge en una cubeta de recolección 150 para su reciclaje en la refinería o para su purificación adicional.

Los precipitados 112 y 132 recuperados de los separadores 110 y 112 se desaguan por filtración o cualquier medio adecuado para obtener tortas. Para este objetivo un medio adecuado es una prensa de filtro. La humedad residual depende de la calidad de la tela coladora del filtro de la prensa de filtro, y es del 20 a 35 % en peso aproximadamente. Estas tortas se tratan adicionalmente para la recuperación de metales como se ha explicado anteriormente.

10 **Ejemplos**

Se han realizado la hidroconversión y el hidrot ratamiento de un residuo de vacío. El residuo de vacío sometido a ensayo presenta las siguientes características:

Tabla 11: Características del residuo de vacío sometido a ensayo (residuo de vacío pesado arábigo)

Característica	Valor
API	3
Densidad a 15 °C (g/ml)	1,0581
Azufre (% en peso)	5,58
Nitrógeno (% en peso)	0,54
MCRT ASTM D4530 (% en peso)	25,0
Asfaltenos (C7 insol.), % en peso	19,7
C, % en peso	84,2
H, % en peso	9,9
H/C, relación atómica	1,41
Ni, ppm	70
V, ppm	215
Puntos de corte de la norma ASTM D7169	
Fracción de IBP - 200 °C (% en peso)	0,0
Fracción de 200-350 °C (% en peso)	0,0
Fracción de 350-500 °C (% en peso)	3,10
Fracción de 500 (% en peso)	96,9
MCRT: Ensayo de Micro Residuos de Carbono	

15 Todos los ensayos se han realizado en un reactor discontinuo agitado de 500 ml con introducción continua de hidrógeno a una presión constante. Las condiciones de funcionamiento son una presión total a 15 MPa, una temperatura entre 420 y 450 °C, un caudal de H₂ establecido a 100 NI/h y una velocidad de agitación de 900 rpm.

20 El residuo de vacío se precalienta para reducir su viscosidad y permitir su transferencia al reactor. Se añaden precursores catalíticos (octoato de molibdeno, octoato de níquel, octoato de hierro, ferroceno y/o molibdenoceno) y DMDS líquido al residuo de vacío precalentado en el reactor que a continuación se cierra. A continuación se añade hidrógeno y se aumenta la temperatura con dos etapas a 250 °C y 320 °C durante 10 minutos cada una. A continuación se incrementa rápidamente la temperatura del reactor hasta el valor de funcionamiento.

Al final del ensayo, el reactor se enfría y se despresuriza. Se recogen todos los efluentes líquidos y gaseosos, se pesan y se analizan.

Se analizan en línea los gases mediante cromatografía de gases (microcromatógrafo de gases Agilent G2891) y los productos de reacción se analizan mediante cromatografía de gases a alta temperatura (norma ASTM D7169) para determinar los rendimientos.

Ejemplo 1

5 (no de acuerdo con la invención)

En esta serie de ensayos, el contenido de metal catalítico total (molar) se mantiene constante pero la relación de Ni/Mo se varía entre 0 y 0,5. Para esta serie de ensayos, la temperatura de funcionamiento se fija a 430 °C durante una hora.

Tabla 12: Concentración de metales catalíticos en los diferentes ensayos (ppm en peso, en base al peso de la materia prima)

Ensayo	01	02	03	04
relación de Ni/Mo (mol/mol)	0	0,1	0,3	0,5
Catalizador de Mo (ppm en peso)	500	454	384	333
Catalizador de Ni (ppm en peso)	0	28	71	102

10

Para esta serie de ensayos, se añaden por separado tanto molibdeno como níquel a la materia prima en forma de octoato, que se encuentran ambos en estado líquido en condiciones ambiente.

El octoato de molibdeno supuestamente tiene la formula siguiente: $C_{32}H_{60}MoO_8$. El octoato de níquel tiene la formula siguiente: $C_{16}H_{30}NiO_4$.

15 Se introducen 300 ml de materia prima y la cantidad adecuada de precursores catalíticos a base de molibdeno y níquel (véase Tabla 12). También se alimenta el 260 % en moles de azufre (en comparación con la cantidad de metales catalíticos, molibdeno y níquel) en forma de DMDS al reactor en forma de agente de sulfuración. El reactor se presuriza con hidrógeno y se calienta hasta la temperatura deseada de 430 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto.

Las composiciones de los productos obtenidos se presentan en la tabla 13.

20 Para todos los ensayos, no se observa formación de coque.

Estos resultados demuestran que la selección adecuada de catalizadores permite mejorar la calidad de los productos de hidroconversión (en particular más hidrodesulfuración y mayor contenido de hidrógeno en la fracción pesada) sin modificar las condiciones de funcionamiento o la tasa de conversión y sin ninguna modificación importante en las relaciones de los productos de conversión.

25 Los resultados también demuestran que debido a la conversión del corte 500+, la concentración de metales (Mo, Ni, V) en el 500+ restante aumenta en comparación con la mezcla original de materia prima y metales catalíticos.

Tabla 13. Resultados de los ensayos

Ensayo	1	2	3	4
Conversión (+/- 3 %)	42,1	41,6	42,1	43,3
Densidad (15 °C)	1,009	0,992	1,007	1,006
API	9	10	9	9
Efluentes líquidos				
Nafta (C ₅ -200 °C) (% en peso) (*)	6,56	6,30	6,55	6,59
Gasóleo (200-350 °C) (% en peso) (*)	14,51	14,34	14,21	14,59
Gasóleo de vacío (350-500°C) (% en peso) (*)	21,37	20,84	21,61	21,62

(continuación)

Ensayo	1	2	3	4
Residuo (500+ °C) (% en peso) (*)	56,30	56,12	56,64	55,68
S (% en peso)	4,90	4,00	3,90	4,00
N (% en peso)	0,60	0,59	0,57	0,58
H/C	1,35	1,44	1,43	1,43
Efluentes gaseosos				
C1-C2				
(% en peso)	1,45	1,50	1,38	1,32
C3-C4				
(% en peso)	1,07	1,37	1,11	1,03
Consumo de H₂				
% en peso	-2,60	-2,15	-3,07	-2,23
Rendimiento de H₂S (% en peso)	1,35	1,69	1,56	1,40
Fracción 500+ de efluentes líquidos (*)				
Ni + V + Mo (ppm)	1356	1313	1278	1270
(*) el intervalo se corresponde con el intervalo de destilación.				

Ejemplo 2 (Ferroceno) (no de acuerdo con la invención)

5 Se han realizado una serie de ensayos para comparar el ferroceno y el octoato de hierro como precursores de una fase catalítica activa para la hidroconversión de un residuo de vacío.

El ferroceno tiene la fórmula siguiente: Cp_2Fe (o $(C_5H_5)_2Fe$).

El octoato de hierro tiene la fórmula siguiente: $C_{24}H_{45}FeO_6$

Como materia prima se empleó como alimentación el mismo residuo de vacío que en los ejemplos anteriores. Su composición se presenta en la Tabla 11.

10 Los diferentes ensayos de una serie se han realizado a temperaturas crecientes en el intervalo de 420-450 °C.

Se alimentan al reactor 300 ml de materia prima y precursor catalítico a base de hierro. Por cada precursor catalítico, se añaden 5000 ppm en peso de Fe en forma de Cp_2Fe o como octoato de Fe, a la materia prima (ppm en peso: en base al peso de la materia prima). También suministra el 130 % en moles de azufre (comparado con el hierro) en forma de DMDS en el reactor como agente de sulfuración. El reactor se presuriza con hidrógeno y se calienta a la

15 temperatura deseada a una tasa de calentamiento de 5 °C/minuto.

Se han realizado diversos ensayos con temperatura creciente, hasta que aparece la producción de coque. Esta temperatura se considera la temperatura máxima admisible para la hidroconversión empleando el catalizador de fase de pasta particular.

20 Los resultados se presentan en la figura 8. En esta gráfica se representan las conversiones frente a la temperatura. Las pasadas en las que se produjo la formación de coque están representadas por cruces.

Con el octoato de hierro como precursor, la formación de coque se produjo a 425 °C. La máxima conversión de 500+ sin formación de coque se observó a 420 °C, y fue del 45 % en peso.

Con el ferroceno como precursor, la temperatura se pudo incrementar hasta 435 °C sin formación de coque. La conversión de 500+ observada a esta temperatura fue del 57 % en peso.

Esta serie de ejemplos muestra el potencial de los metalocenos como precursores para la obtención de catalizadores con una alta actividad de hidrogenación para la hidroconversión de materias primas pesadas.

Ejemplo 3 (molibdenoceno)

5 Se han realizado ensayos para comparar el dicloruro de bis-(ciclopentadienil)-molibdeno y el octoato de Mo como precursores de una fase catalítica activa para la hidroconversión de un residuo de vacío.

El dicloruro de bis-(ciclopentadienil)-molibdeno tiene la formula siguiente: Cp_2MoCl_2 (o $(C_5H_5)_2 MoCl_2$).

El octoato de molibdeno supuestamente tiene la formula siguiente: $C_{32}H_{60}MoO_8$

Como materia prima se empleó como alimentación el mismo residuo de vacío que en los ejemplos anteriores. Su composición se presenta en la Tabla 11.

10 Los diferentes ensayos de una serie se han realizado a temperaturas crecientes en el intervalo de 420-450 °C.

Se alimentaron al reactor 300 ml de materia prima y precursor catalítico a base de molibdeno. Por cada precursor catalítico, se añaden 500 ppm en peso de Mo en forma de Cp_2MoCl_2 o como octoato de Mo a la materia prima (ppm en peso: en base al peso de la materia prima). También se suministra el 260 % molar de azufre (comparado con el molibdeno) en forma de DMDS en el reactor como agente de sulfuración. El reactor se presuriza con hidrógeno y se calienta a la temperatura deseada a una tasa de calentamiento de 5 °C/minuto.

15 Se han realizado diversos ensayos con temperatura creciente, hasta que aparece la producción de coque. Esta temperatura se considera la temperatura máxima admisible para la hidroconversión empleando el catalizador de fase de pasta particular.

20 Los resultados se presentan en la figura 9. En esta gráfica se representan las conversiones frente a la temperatura. Las pasadas en las que se produjo la formación de coque están representadas por cruces.

Con el octoato de molibdeno como precursor, la formación de coque se produjo a 440 °C. La máxima conversión de 500+ sin formación de coque se observó a 435 °C y fue del 52 % en peso.

Con el dicloruro de bis-(ciclopentadienil)-molibdeno como precursor, la temperatura se pudo aumentar hasta 450 °C sin formación de coque. La conversión de 500+ observada a esta temperatura fue del 70 % en peso.

25 El uso de un molibdenoceno permite la aplicación de mayores temperaturas que el uso de octoato de Mo, dando lugar a conversiones más profundas junto con la ausencia de formación de coque.

Ensayo 4 (ensayo en blanco)

30 Se ha realizado el mismo ensayo sin ningún catalizador y con una combinación de residuo atmosférico. La composición de esta materia prima se proporciona en la tabla 14. El caudal de hidrógeno se estableció a 0 NI/h. La materia prima se procesó durante 30 minutos a una temperatura de 420,5 °C. Se produjo una cantidad importante de coque, que ilustra el efecto del catalizador para la supresión de coque.

Tabla 14: Características del residuo de vacío sometido a ensayo (residuo de vacío pesado arábigo)

Característica	Valor
API	
Densidad a 15 °C (g/ml)	0,9671
Azufre (% en peso)	3,13
Nitrógeno (% en peso)	0,25
MCRT ASTM D4530 (% en peso)	8,3
Asfaltenos (C7 insol.), % en peso	2,9
Ni, ppm	20
V, ppm	50

ES 2 622 327 T3

(continuación)

Característica	Valor
Puntos de corte de la norma ASTM D7169	
Fracción de IBP - 200 °C (% en peso)	0,0
Fracción de 200-350 °C (% en peso)	5,1
Fracción de 350-500 °C (% en peso)	40,9
Fracción de 500 (% en peso)	54,0
MCRT: Ensayo de Micro Residuos de Carbono	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el hidroprocesamiento de una materia prima hidrocarbonada con una relación atómica H/C de al menos 0,25, en presencia de hidrógeno y al menos un catalizador en al menos un reactor, comprendiendo dicho procedimiento
- 5 una etapa de reacción realizada en una sección de reacción que comprende un reactor de hidroconversión y un reactor de hidrot ratamiento, alimentándose cada reactor con al menos una pasta presurizada emitida desde un reactor de preparación, consistiendo esta pasta en una materia prima hidrocarbonada que contiene catalizador activado, hidrógeno y finalmente otros aditivos, y una etapa de separación que se realiza en una sección de separación, **caracterizado porque** comprende:
- 10 - una etapa de preparación de al menos un catalizador en al menos dos reactores de preparación aguas arriba de la sección de reacción, en el que cada catalizador se prepara por la activación de un precursor catalítico en un lote con agitación, consistiendo dicha activación en la conversión del metal contenido en el precursor para activar especies de azufre, en el que
- 15 - (i) al menos un reactor de preparación alimenta uno o más reactores de la sección de reacción, o
 - (ii) cada reactor de preparación está especializado para la alimentación de catalizadores a al menos un reactor de hidroconversión o a al menos un reactor de hidrot ratamiento de la sección de reacción;
 - estando el precursor catalítico especializado para la hidroconversión dicloruro de bis-(ciclopentadienil)-molibdeno,
- 20 - una etapa de separación de los sólidos contenidos en los efluentes líquidos emitidos desde la sección de reacción, realizándose dicha etapa en un aparato de separación líquido/sólido de la sección de separación,
 - una etapa de tratamiento de los residuos emitidos desde la sección de separación, que comprende una etapa de oxidación parcial realizada en una sección de oxidación parcial en la que dichos residuos se oxidan parcialmente para producir monóxido de carbono, hidrógeno y un residuo que contiene metal.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la materia prima hidrocarbonada se mezcla con el precursor catalítico en los reactores de preparación.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que cada catalizador se prepara en al menos dos reactores de preparación.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que cada catalizador contenido en un reactor de preparación está especializado para la hidroconversión o el hidrot ratamiento de dicha materia prima.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sección de separación comprende un fraccionamiento atmosférico seguido de un fraccionamiento al vacío, y en el que la separación de los sólidos se realiza aguas arriba del fraccionamiento atmosférico.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sección de separación comprende un fraccionamiento atmosférico seguido de un fraccionamiento al vacío, y en el que la separación de los sólidos se realiza aguas arriba del fraccionamiento al vacío.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sección de separación comprende un fraccionamiento atmosférico seguido de un fraccionamiento al vacío, y en el que la separación de los sólidos se realiza aguas abajo del fraccionamiento al vacío.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el aparato de separación líquido-sólido se selecciona del grupo que consiste en filtros, membranas o centrifugas.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el aparato de separación líquido-sólido es un filtro multietapa.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la etapa de tratamiento de residuos comprende, tras una oxidación parcial, una etapa para la recuperación de metales originalmente contenidos en el catalizador y/o en la materia prima.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la etapa para la recuperación de metales se somete sucesivamente a (i) calcinación para retirar material que contiene carbono, (ii) lavado con agua, (iii) acidificación con ácido sulfúrico para obtener un agua ácida y un primer precipitado que se separa, (iv) alcalinización de dicha agua ácida con hidróxido de sodio para obtener un agua alcalina y un segundo precipitado que se separa.
- 50 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que se añade clorosulfato de hierro en las etapas (iii) y (iv).
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que (v) dicha agua alcalina se neutraliza adicionalmente con un ácido.

14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que se introduce un primer y/o segundo precipitado en el hierro fundido para obtener pentóxido de vanadio, y una aleación de hierro-molibdeno-níquel.

5 15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el hidrógeno producido durante la etapa de oxidación parcial se recicla a la etapa de reacción.

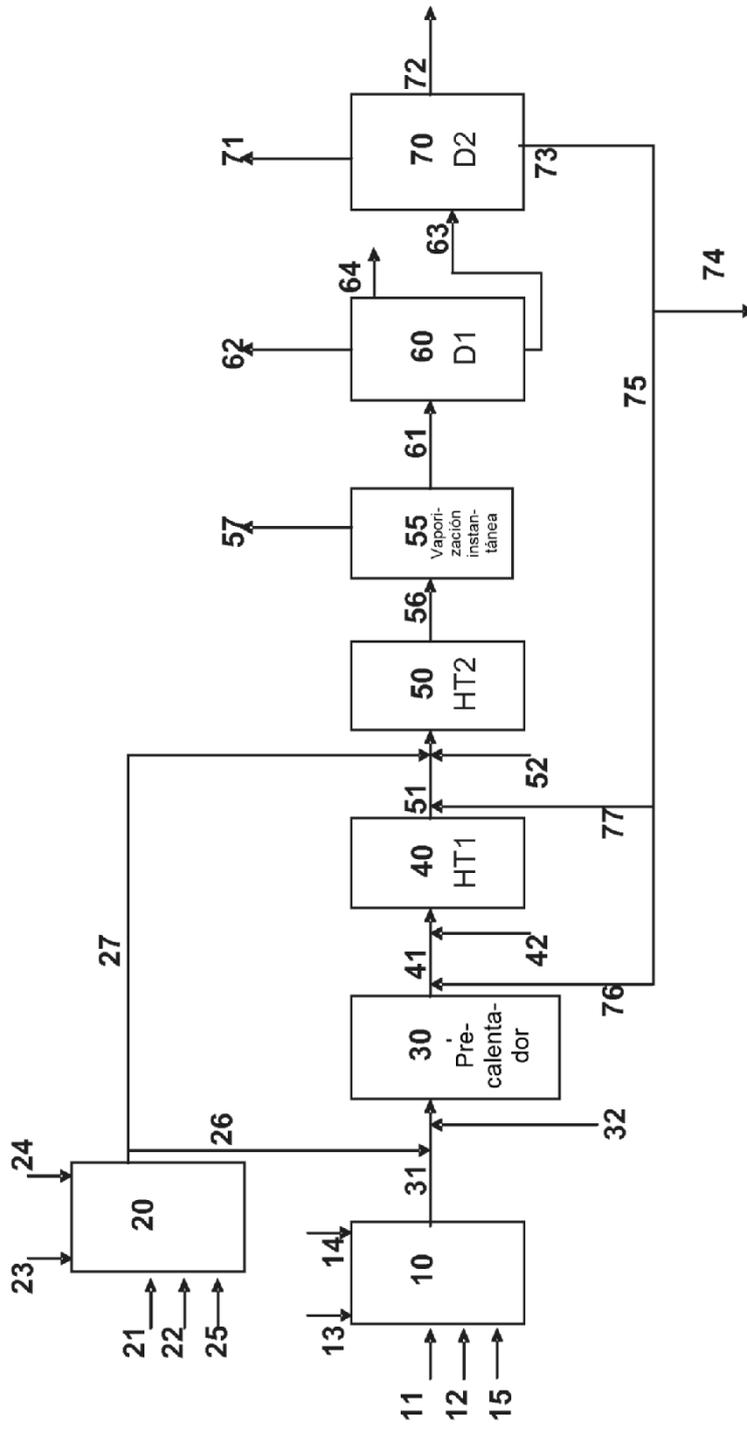


Figura 1

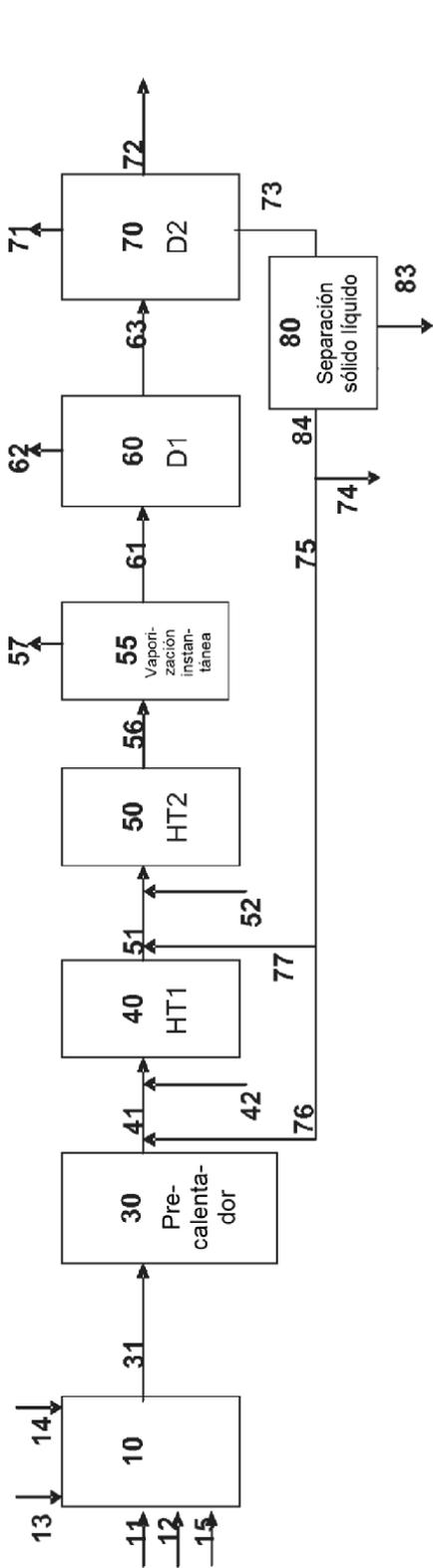


Figura 2

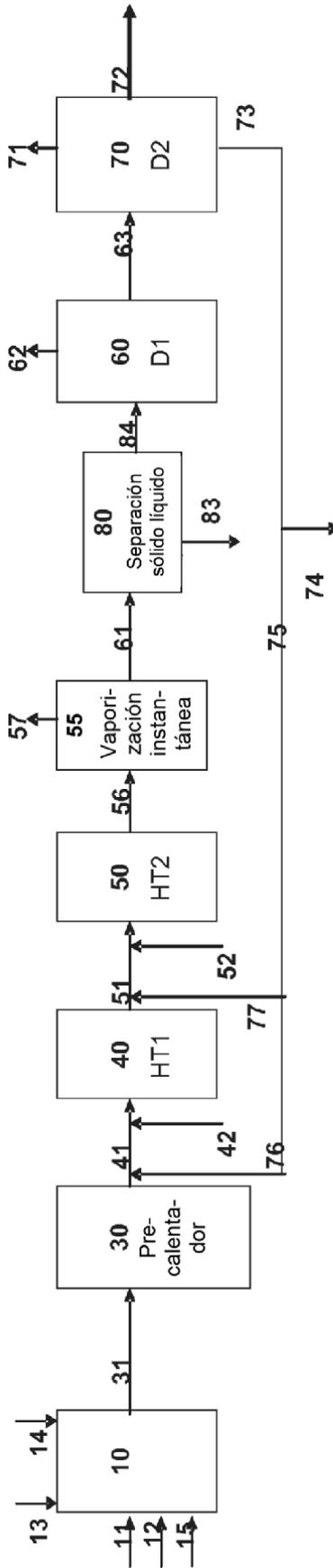


Figura 3

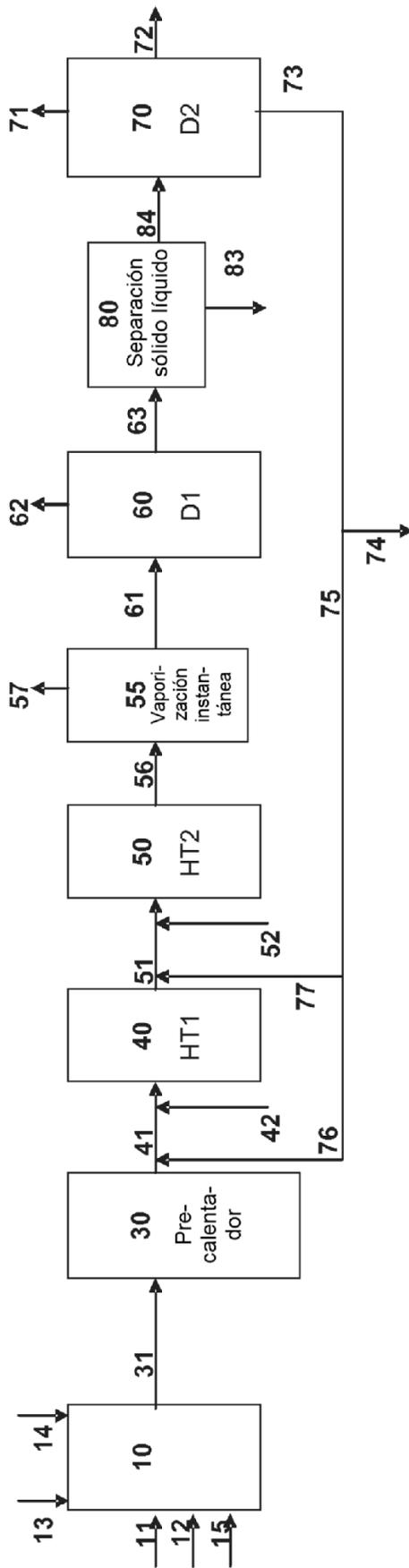


Figura 4

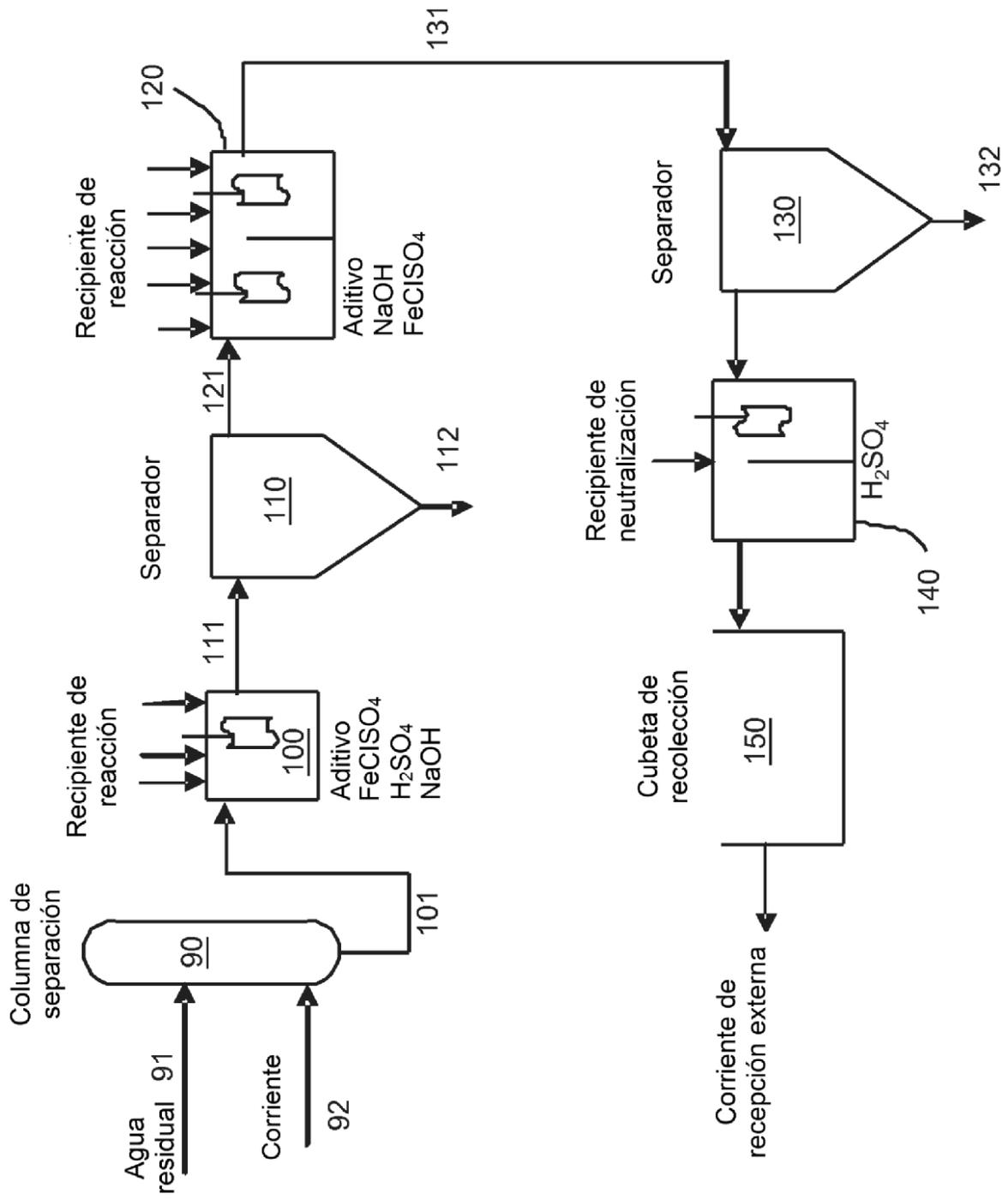


Figura 5

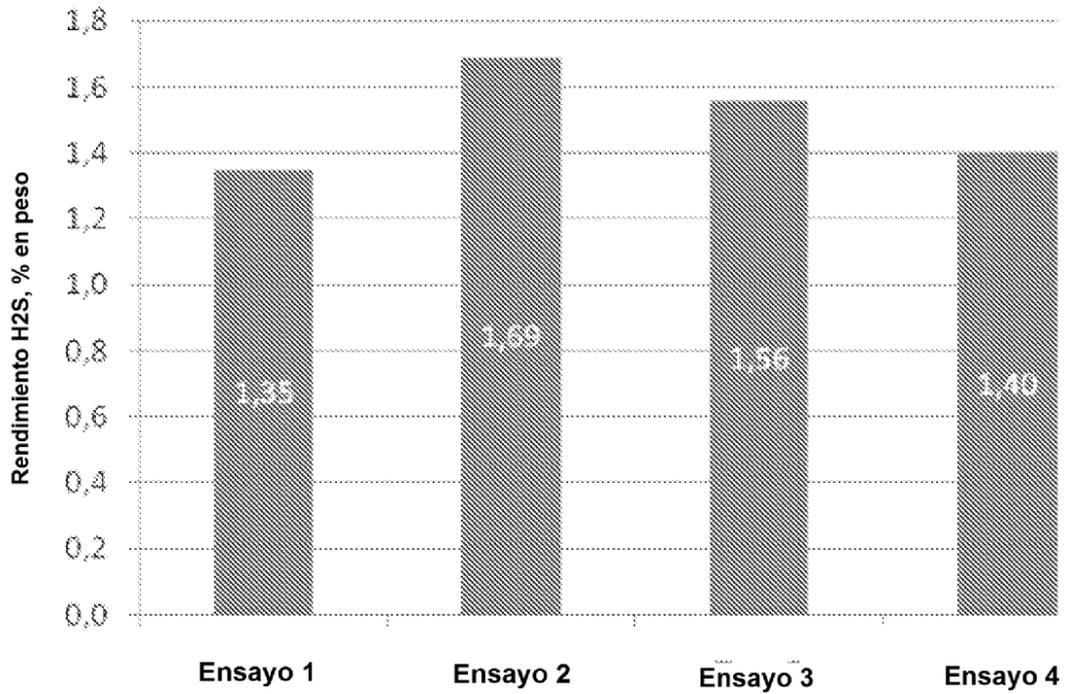


Figura 6

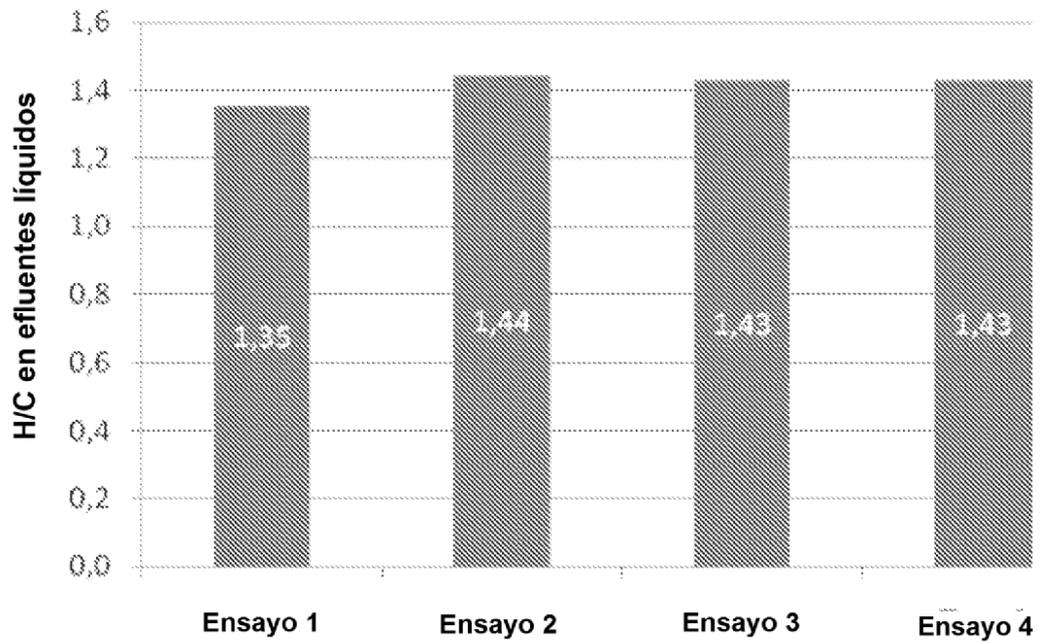


Figura 7

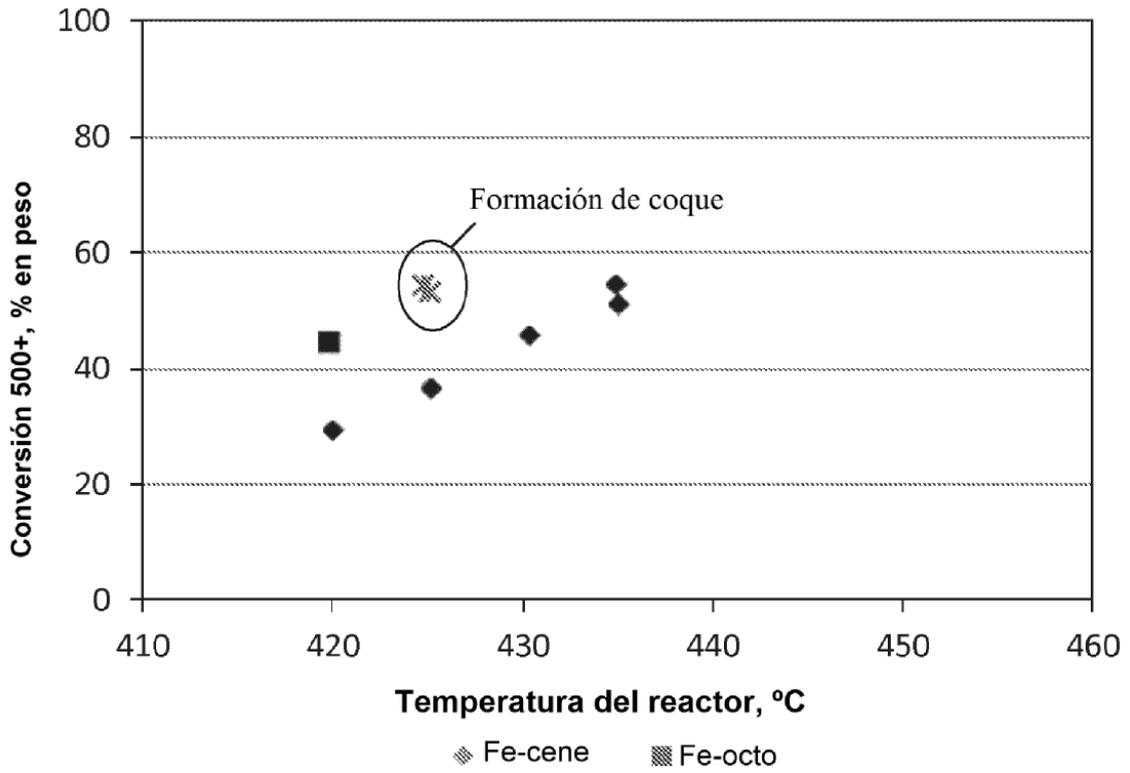


Figura 8

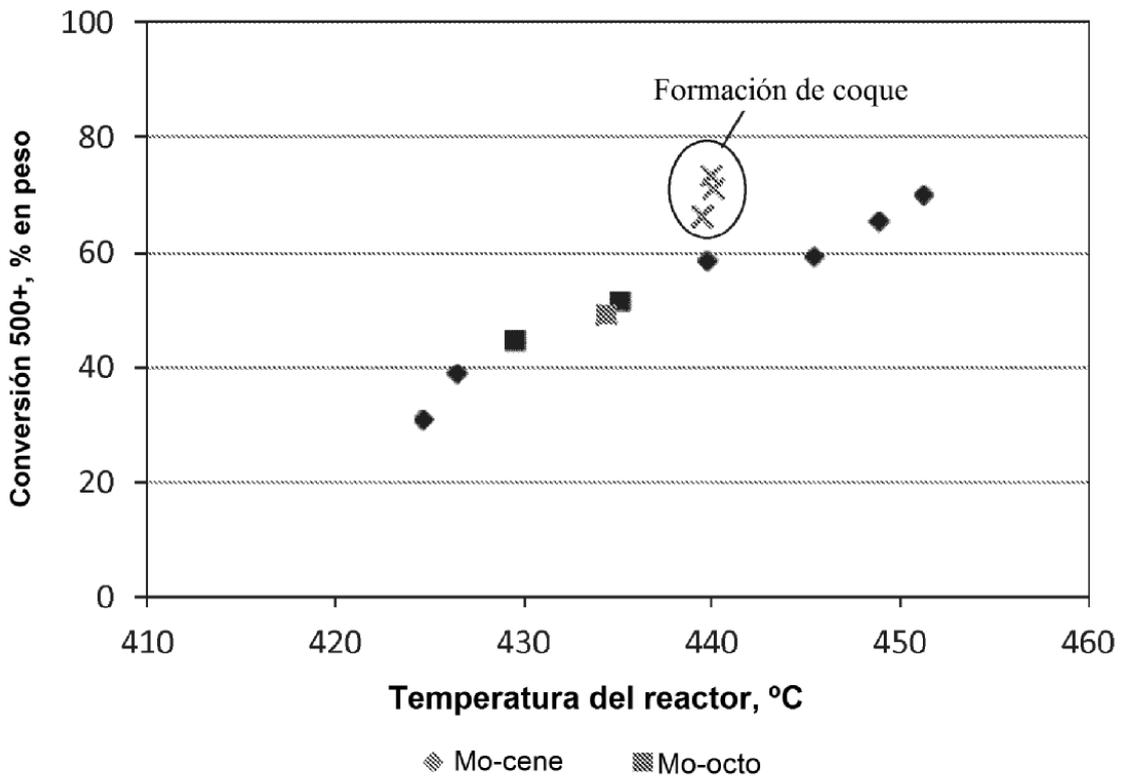


Figura 9