

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 489**

51 Int. Cl.:

**C10G 9/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2011 PCT/US2011/051183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12037011**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2011 E 11758657 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2616525**

54 Título: **Eliminación de azufre de materia prima de hidrocarburos pesados mediante tratamiento con agua supercrítica seguido de tratamiento con agua subcrítica**

30 Prioridad:

**14.09.2010 US 881807**

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

**28.07.2017**

73 Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)  
1 Eastern Avenue  
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:

**CHOI, KI-HYOUK;  
PUNETHA, ASHOK, K.;  
AL-DOSSARY, MOHAMMED, R. y  
GHAMDI, SAMEER, ALI**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 627 489 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**

Eliminación de azufre de materia prima de hidrocarburos pesados mediante tratamiento con agua supercrítica seguido de tratamiento con agua subcrítica

**Campo de la invención**

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un método para mejorar productos de petróleo. Más concretamente, la presente invención, tal como se describe en el presente documento, se refiere a un método para la mejora de productos de petróleo mediante tratamiento con agua supercrítica.

**Antecedentes de la invención**

- 10 **[0002]** El petróleo es una fuente indispensable de energía y productos químicos. A la vez, el petróleo y los productos derivados del petróleo también son una gran fuente de contaminación del aire y el agua. Para abordar las crecientes preocupaciones sobre la contaminación causada por el petróleo y los productos derivados del petróleo, muchos países han aplicado estrictas normativas sobre los productos de petróleo, concretamente sobre operaciones de refinación de petróleo y las concentraciones permitidas de contaminantes específicos en combustibles, como el contenido de azufre en la gasolina. Por ejemplo, según la normativa de los  
15 Estados Unidos, la gasolina de motor puede tener un contenido de azufre total máximo de menos de 10 ppm de azufre.

- 20 **[0003]** Como se ha indicado anteriormente, debido a su importancia en nuestra vida diaria, la demanda de petróleo crece constantemente y las normativas impuestas sobre el petróleo y los productos derivados del petróleo son cada vez más estrictas. Las fuentes de petróleo disponibles que se están refinando y utilizando actualmente en todo el mundo, como el crudo y el carbón, contienen cantidades mucho más elevadas de impurezas (por ejemplo, azufre elemental y compuestos que contienen azufre, nitrógeno y metales). De forma adicional, las fuentes de petróleo actuales incluyen normalmente grandes cantidades de moléculas de hidrocarburos pesados, que después deben convertirse en moléculas de hidrocarburos más ligeros a través de procesos costosos como el hidrocrackeo para su uso eventual como combustible de transporte.

- 25 **[0004]** Entre las técnicas convencionales actuales para la mejora de petróleo se incluyen métodos hidrogenativos en presencia de un catalizador, en métodos como el tratamiento de hidrogenación y el hidrocrackeo. También son conocidos los métodos térmicos realizados en ausencia de hidrógeno, como la coquización y la viscorreducción.

- 30 **[0005]** R.J.PARKER ET AL.: "LIQUEFACTION OF BLACK THUNDER COAL WITH COUNTERFLOW REACTOR TECHNOLOGY", 31 de octubre de 1992 (31/10/1992), páginas 1191-1195, XP002663163, revela un proceso para la licuefacción de carbón de Black Thunder con tecnología de reactor contraflujo. El proceso implica el uso de monóxido de carbono o hidrógeno para tratar carbón en condiciones de agua subcrítica.

- 35 **[0006]** Cada uno de los documentos CHUNBAO (CHARLES) XU ET AL.: "UPGRADING PEAT TO GAS AND LIQUID FUELS IN SUPERCRITICAL WATER WITH CATALYSTS", FUEL, vol. 102, 4 de junio de 2008 (04/06/2008), páginas 16-25, DOI: 10.1016/j.fuel.2008.04.042, US 2008/099378 A1 (HE ZUNQING [US] ET AL) 1 de mayo de 2008 (01/05/2008) y US 2009/166261 A1 (LI LIN [US] ET AL) 2 de julio de 2009 (02/07/2009) hacen referencia de forma explícita a tratamientos de hidrocarburos con agua supercrítica.

- 40 **[0007]** Los métodos convencionales para mejorar petróleo presentan varias limitaciones y desventajas. Por ejemplo, los métodos hidrogenativos requieren normalmente una gran cantidad de gas de hidrógeno de una fuente externa para conseguir una mejora y una conversión deseadas. Normalmente, estos métodos también sufren una desactivación prematura o rápida del catalizador, como suele verse con materia prima pesada y/o condiciones duras, lo que requiere la regeneración del catalizador y/o la adición de nuevo catalizador, lo que conlleva a una pausa de la unidad de procesamiento. Los métodos térmicos sufren frecuentemente la producción de grandes cantidades de coque como producto secundario y la capacidad limitada de eliminar impurezas, como azufre y nitrógeno. A su vez, esto tiene como resultado la producción de una gran cantidad de olefinas y diolefinas, que pueden requerir estabilización. De forma adicional, los métodos térmicos requieren un equipamiento especializado adecuado para condiciones severas (elevada temperatura y elevada presión), requieren una fuente de hidrógeno externa, y requieren la entrada de energía significativa, lo que tiene como resultado un incremento en la complejidad y el coste.

**Sumario**

- 50 **[0008]** La invención actual proporciona un método para mejorar una materia prima de petróleo que contiene hidrocarburos, como se expone de forma explícita en las reivindicaciones 1 a 12.

- 55 **[0009]** En un aspecto, se proporciona un proceso para mejorar una materia prima de petróleo. El proceso incluye la etapa de proporcionar una materia prima de petróleo calentada y presurizada. La materia prima de petróleo se proporciona a una temperatura de entre 10 °C y 250 °C y una presión de al menos 22,06 MPa. El proceso también incluye la etapa de proporcionar una alimentación de agua calentada y presurizada. El agua se proporciona a una temperatura de entre 250 °C y 650 °C y una presión de al menos 22,06 MPa. La materia prima

de petróleo calentada y presurizada y la alimentación de agua calentada y presurizada se combinan para formar un flujo de alimentación de agua y petróleo combinado. El flujo de alimentación de agua y petróleo combinado se suministra a un reactor hidrotérmico para producir un primer flujo de producto. El reactor se mantiene a una temperatura de entre 380 °C y 550 °C y el tiempo de residencia del flujo de agua y petróleo combinado en el reactor es de entre 1 segundo y 120 minutos. Tras el tratamiento en el reactor, se transfiere el primer flujo de producto a un proceso de postratamiento. El proceso de postratamiento se mantiene a una temperatura de entre 50 °C y 350 °C y el primer flujo de producto tiene un tiempo de residencia en dicho proceso de postratamiento de entre 1 minuto y 90 minutos. Se recoge un segundo flujo de producto del proceso de postratamiento, teniendo el segundo flujo de producto al menos una de las siguientes características: (1) una mayor concentración de hidrocarburos ligeros en relación con la concentración de hidrocarburos ligeros del primer flujo de producto y/o (2) una disminución de la concentración de cualquiera de azufre, nitrógeno y/o metales en relación con la concentración de azufre, nitrógeno y/o metales en el primer flujo de producto.

**[0010]** En otro aspecto, se proporciona un método para mejorar una alimentación de petróleo utilizando agua supercrítica. El proceso incluye las etapas de: (1) calentar y presurizar la materia prima de petróleo; (2) calentar y presurizar una alimentación de agua hasta alcanzar la condición supercrítica; (3) combinar la materia prima de petróleo calentada y presurizada y la alimentación de agua supercrítica para producir la alimentación combinada; (4) suministrar la alimentación de agua supercrítica y petróleo combinada al reactor hidrotérmico para producir el primer flujo de producto; (5) suministrar el primer flujo de producto a la unidad de proceso de postratamiento para producir el segundo flujo de producto; y (6) separar el segundo flujo de producto en un flujo de petróleo mejorado y un flujo de agua.

**[0011]** En determinados modos de realización, el agua se calienta a una temperatura mayor que 374 °C y una presión mayor que 22,06 MPa. De forma alternativa, el reactor hidrotérmico se mantiene a una temperatura mayor que 400 °C. En modos de realización alternativos, el reactor hidrotérmico se mantiene a una presión mayor que 25 MPa. En determinados modos de realización, la unidad de proceso de postratamiento es una unidad de desulfuración. En otros modos de realización, la unidad de proceso de postratamiento es una unidad hidrotérmica. De forma opcional, la unidad de proceso de postratamiento es un reactor de tipo tubular. En determinados modos de realización, la unidad de proceso de postratamiento se mantiene a una temperatura de entre 50 °C y 350 °C. La unidad de proceso de postratamiento incluye un catalizador de postratamiento.

#### **Breve descripción de los dibujos**

**[0012]**

La figura 1 es un diagrama de un modo de realización de un proceso para mejorar una materia prima de petróleo según la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de otro modo de realización de un proceso para mejorar una materia prima de petróleo según la presente invención.

#### **Descripción detallada de la invención**

**[0013]** Aunque la siguiente descripción detallada contiene muchos detalles específicos a efectos de ilustración, se entiende que un experto en la materia apreciará que muchos ejemplos, variaciones y alteraciones de los siguientes detalles se encuentran dentro del alcance y el espíritu de la invención. Por consiguiente, los ejemplos de modos de realización de la invención descritos en el presente documento se exponen sin ninguna pérdida de generalidad con respecto a la invención reivindicada, así como sin imponer límites sobre la misma.

**[0014]** En un aspecto, la presente invención proporciona un método para mejorar una materia prima de petróleo que contiene hidrocarburos. Más concretamente, en determinados modos de realización, la presente invención proporciona un método para mejorar una materia prima de petróleo utilizando agua supercrítica mediante un proceso que no requiere una fuente de hidrógeno añadida o externa, tiene una reducida producción de coque y presenta una eliminación significativa de impurezas, como azufre elemental y compuestos que contienen azufre, nitrógeno y metales. Además, los métodos descritos en el presente documento tienen como resultado varias otras mejoras en el producto de petróleo, entre las que se incluye una mayor gravedad API, una mayor producción de destilado intermedio (en comparación con el destilado intermedio presente en la materia prima), e hidrogenación de compuestos no saturados presentes en la materia prima de petróleo.

**[0015]** El hidrocrqueo es un proceso químico donde las moléculas orgánicas complejas o los hidrocarburos pesados se descomponen en moléculas más simples (p. ej., los hidrocarburos pesados se descomponen en hidrocarburos ligeros) mediante la ruptura de enlaces carbono-carbono. Normalmente, los procesos de hidrocrqueo requieren temperaturas elevadas y catalizadores. El hidrocrqueo es un proceso donde la ruptura de enlaces es asistida por una presión elevada y un gas de hidrógeno añadido donde, además de la reducción o conversión de hidrocarburos complejos o pesados en hidrocarburos más ligeros, el hidrógeno añadido también puede operarse para eliminar al menos una parte del azufre y/o el nitrógeno presente en una alimentación de petróleo que contiene hidrocarburos.

**[0016]** En un aspecto, la presente invención utiliza agua supercrítica como medio de reacción, catalizador y fuente de hidrógeno para mejorar petróleo. El punto crítico del agua se alcanza en unas condiciones de reacción de aproximadamente 374 °C y 22,06 MPa. Por encima de estas condiciones, la frontera de la fase líquida y la fase gaseosa del agua desaparece y el fluido tiene características tanto de las sustancias fluidas o como de las gaseosas. El agua supercrítica es capaz de disolver materiales solubles como un fluido y tiene una excelente difusividad como un gas. La regulación de la temperatura y la presión permite una "sintonización" continua de las propiedades del agua supercrítica para que se asemeje más a un líquido o un gas. El agua supercrítica también tiene una acidez incrementada, una densidad reducida y una polaridad más baja en comparación con el agua subcrítica, extendiendo así en gran medida el posible rango de procesos químicos que se pueden realizar en agua. En determinados modos de realización, debido a la variedad de propiedades de las que se dispone controlando la temperatura y la presión, el agua supercrítica puede utilizarse sin necesidad de disolventes orgánicos y en ausencia de los mismos.

**[0017]** El agua supercrítica tiene varias propiedades inesperadas y, cuando alcanza y supera las fronteras supercríticas, es bastante distinta del agua subcrítica. El agua supercrítica tiene una solubilidad muy elevada hacia compuestos orgánicos y una miscibilidad infinita con gases. Asimismo, el agua casi crítica (esto es, el agua a una temperatura y una presión muy cercanas al punto crítico del agua, pero que no lo superan) tiene una constante de disociación muy elevada. Esto significa que el agua en condiciones casi críticas es muy ácida. Esta elevada acidez puede utilizarse como catalizador para varias reacciones. Además, el agua supercrítica puede estabilizar especies radicalarias a través del efecto jaula (esto es, la condición por la que una o más moléculas de agua rodean radicales, lo que evita que los radicales interactúen). Se cree que la estabilización de especies radicalarias evita la condensación entre radicales y, en consecuencia, reduce la cantidad de coque producido en la presente invención. Por ejemplo, la producción de coque puede ser resultado de la condensación entre radicales como, por ejemplo, en el polietileno. En determinados modos de realización, el agua supercrítica puede generar hidrógeno a través de reacción de reformado por vapor y proceso del gas de agua, lo que puede utilizarse entonces para mejorar petróleo.

**[0018]** La presente invención revela un método para mejorar una materia prima de petróleo. La invención incluye el uso de agua supercrítica para una mejora hidrotérmica sin un suministro externo de hidrógeno y sin la necesidad de un catalizador separado suministrado externamente. Tal como se utiliza en el presente documento, «mejorar» o petróleo o hidrocarburo «mejorado» se refiere a un producto de petróleo o hidrocarburo que tiene al menos uno de una gravedad API más elevada, una producción de destilado intermedio más elevada, un contenido de azufre más bajo, un contenido de nitrógeno más bajo o un contenido de metal más bajo que la materia prima de petróleo o hidrocarburo.

**[0019]** La materia prima de petróleo puede incluir cualquier hidrocarburo crudo que incluya impurezas (como, por ejemplo, azufre elemental, compuestos que contienen azufre, nitrógeno y metales, así como combinaciones de los mismos) y/o hidrocarburos pesados. Tal como se utiliza en el presente documento, hidrocarburos pesados se refiere a hidrocarburos que tienen un punto de ebullición mayor que 360 °C, y puede incluir hidrocarburos aromáticos, así como alcanos y alquenos. Por lo general, la materia prima de petróleo puede seleccionarse de crudo de gama completa, crudo sin fracción de cabeza, flujos de producto de refinerías de petróleo, flujos de producto de procesos de craqueo con vapor en refinerías, carbones licuados, productos líquidos recuperados de arena bituminosa o petrolífera, betún, esquisto bituminoso, asfalto, hidrocarburos que se originan a partir de la biomasa (como, por ejemplo, biodiésel), y similares.

**[0020]** En referencia a la figura 1, el proceso incluye la etapa de proporcionar materia prima de petróleo 102. De forma opcional, el proceso incluye la etapa de calentar y presurizar materia prima de petróleo 102 para proporcionar una materia prima de petróleo presurizada y calentada. Puede proporcionarse una bomba (no se muestra) para suministrar materia prima de petróleo 102. En determinados modos de realización la materia prima de petróleo 102 se calienta hasta alcanzar una temperatura de hasta 250 °C, de forma alternativa entre 50 y 200 °C, o de forma alternativa entre 100 y 175 °C. En determinados otros modos de realización, la materia prima de petróleo 102 puede proporcionarse a una temperatura mínima de 10 °C. Preferiblemente, la etapa de calentar la materia prima de petróleo es limitada y la temperatura hasta la que se calienta la materia prima de petróleo se mantiene lo más baja posible. La materia prima de petróleo 102 puede presurizarse hasta alcanzar una presión mayor que la presión atmosférica, preferiblemente al menos 15 MPa, de forma alternativa mayor que 20 MPa o de forma alternativa mayor que 22 MPa.

**[0021]** El proceso también incluye la etapa de proporcionar una alimentación de agua 104. Preferiblemente, la alimentación de agua 104 se calienta y presuriza hasta alcanzar una temperatura y una presión cercanas o superiores al punto supercrítico del agua (esto es, se calienta hasta alcanzar una temperatura cercana o superior a 374 °C y se presuriza hasta alcanzar una presión cercana o superior a 22,06 MPa), para proporcionar una alimentación de agua calentada y presurizada. En determinados modos de realización, la alimentación de agua 104 se presuriza hasta alcanzar una presión de entre 23 y 30 MPa, de forma alternativa hasta alcanzar una presión de entre 24 y 26 MPa. La alimentación de agua 104 se calienta hasta alcanzar una temperatura mayor que 250 °C, opcionalmente entre aproximadamente 250 y 650 °C, de forma alternativa entre 300 y 600 °C, o entre 400 y 550 °C. En determinados modos de realización, el agua se calienta y se presuriza hasta alcanzar una temperatura y una presión tales que el agua se encuentra en su estado supercrítico.

**[0022]** La materia prima de petróleo 102 y la alimentación de agua 104 pueden calentarse utilizando medios conocidos, entre los que se incluyen, sin carácter limitativo, calentadores de tira, calentadores de inmersión, hornos tubulares, intercambiadores de calor y dispositivos similares. Normalmente, la materia prima de petróleo y la alimentación de agua se calientan utilizando dispositivos de calentamiento separados, aunque se entiende que puede utilizarse un solo calentador para calentar ambos flujos de alimentación. En determinados modos de realización, como se muestra en la figura 2, la alimentación de agua 104 se calienta con un intercambiador de calor 114. La relación volumétrica de materia prima de petróleo 102 y alimentación de agua 104 puede ser de entre 1:10 y 10:1, opcionalmente de entre 1:5 y 5:1, u opcionalmente de entre 1:2 y 2:1.

**[0023]** La materia prima de petróleo 102 y la alimentación de agua 104 se suministran a medios de mezcla 106 de las alimentaciones de agua y petróleo para producir un flujo de alimentación de agua y petróleo combinado 108 donde se suministra alimentación de agua a una temperatura y una presión cercanas o superiores al punto supercrítico del agua. La materia prima de petróleo 102 y la alimentación de agua 104 pueden combinarse mediante métodos conocidos, como por ejemplo una válvula, una conexión en T o similares. De forma opcional, la materia prima de petróleo 102 y la alimentación de agua 104 pueden combinarse en un recipiente contenedor más grande que se mantiene a una temperatura y una presión por encima del punto supercrítico del agua. Opcionalmente, la materia prima de petróleo 102 y la alimentación de agua 104 pueden suministrarse a un recipiente más grande que incluya medios de mezcla, como un agitador mecánico, o similares. En determinados modos de realización preferidos, la materia prima de petróleo 102 y la alimentación de agua 104 se mezclan a fondo en el punto en el que se combinan. De forma opcional, los medios de mezcla o el recipiente contenedor pueden incluir medios para mantener una presión elevada y/o medios para calentar el flujo de agua y petróleo combinado.

**[0024]** El flujo de alimentación de agua y petróleo combinado calentado y presurizado 108 se inyecta a través de una línea de transporte a un reactor hidrotérmico 110. La línea de transporte puede ser cualquier medio conocido para suministrar un flujo de alimentación que pueda operarse para mantener una temperatura y una presión por encima de al menos el punto supercrítico del agua, como por ejemplo, un tubo o una boquilla. Las líneas de transporte pueden ser aisladas o, de forma opcional, pueden incluir un intercambiador de calor. Preferiblemente, la línea de transporte está configurada para operar a una presión mayor que 15 MPa, preferiblemente mayor que 20 MPa. La línea de transporte puede ser horizontal o vertical, dependiendo de la configuración del reactor hidrotérmico 110. El tiempo de residencia de la alimentación de reacción calentada y presurizada 108 en la línea de transporte puede ser de entre 0,1 segundos y 10 minutos, de forma opcional entre 0,3 segundos y 5 minutos, o de forma opcional entre 0,5 segundos y 1 minuto.

**[0025]** El reactor hidrotérmico 110 puede ser un reactor de un tipo conocido, como un reactor de tipo tubular, un reactor de tipo recipiente, de forma opcional equipado con agitador o similares, construido con materiales adecuados para las aplicaciones de elevada temperatura y la elevada presión requeridas en la presente invención. El reactor hidrotérmico 110 puede ser horizontal, vertical o un reactor combinado con zonas de reacción verticales y horizontales. Preferiblemente, el reactor hidrotérmico 110 no incluye un catalizador sólido. La temperatura del reactor hidrotérmico 110 puede mantenerse entre 380 y 550 °C, de forma opcional entre 390 y 500 °C, o de forma opcional entre 400 a 450 °C. El reactor hidrotérmico 110 puede incluir uno o más dispositivos de calentamiento, como por ejemplo, calentador de tira, calentador de inmersión, horno tubular, o similares, como se sabe en el ámbito de especialización. El tiempo de residencia del flujo de alimentación combinado calentado y presurizado en el reactor hidrotérmico 110 puede ser de entre 1 segundo y 120 minutos, de forma opcional entre 1 minuto y 60 minutos, o de forma opcional entre 2 minutos y 30 minutos.

**[0026]** La reacción de la alimentación de petróleo y de agua supercrítica (esto es, el flujo de alimentación de agua y petróleo combinado) puede operarse para conseguir al menos uno de: craqueo, isomerización, alquilación, hidrogenación, deshidrogenación, desproporción, dimerización y/u oligomerización de la alimentación de petróleo mediante reacción térmica. Sin estar confirmado por la teoría, se cree que el agua supercrítica funciona para reformar con vapor hidrocarburos, produciendo así hidrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos de dióxido de carbono, y agua. Este proceso es una gran fuente de hidrógeno en el reactor, eliminando así la necesidad de suministrar hidrógeno externo. En consecuencia, en un modo de realización preferido, el tratamiento térmico supercrítico de la alimentación de petróleo se produce en ausencia de una fuente externa de hidrógeno y en ausencia de un catalizador suministrado externamente. El craqueo de hidrocarburos produce moléculas de hidrocarburo más pequeñas, entre las que se incluyen, sin carácter limitativo, metano, etano y propano.

**[0027]** El reactor hidrotérmico 110 produce un primer flujo de producto que incluye hidrocarburos más ligeros que los hidrocarburos presentes en materia prima de petróleo 102, preferiblemente metano, etano y propano, así como agua. Como se ha indicado previamente, hidrocarburos más ligeros se refiere a hidrocarburos que han sido craqueados, teniendo como resultado moléculas con un punto de ebullición más bajo que los hidrocarburos más pesados presentes en la alimentación de petróleo 102.

**[0028]** Entonces, puede suministrarse el primer flujo de producto 112 al dispositivo de postratamiento 132 para procesamiento adicional. En determinados modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 puede operar para eliminar azufre, incluidos compuestos de azufre alifático. El dispositivo de postratamiento 132 puede

ser cualquier proceso que tenga como resultado un craqueo o una purificación adicional de cualquier hidrocarburo presente en el primer flujo de producto, y el dispositivo de postratamiento puede ser cualquier tipo de reactor conocido, como por ejemplo, un reactor de tipo tubular, un reactor de tipo recipiente equipado con medios de agitación, un reactor de lecho fluidizado, lecho fijo, lecho empaquetado, lecho turbio, o un dispositivo similar. De forma opcional, el dispositivo de postratamiento 132 puede ser un reactor horizontal, un reactor vertical o un reactor que tenga zonas de reacción tanto horizontales como verticales. De forma opcional, el dispositivo de postratamiento 132 incluye un catalizador de postratamiento.

**[0029]** La temperatura mantenida en el dispositivo de postratamiento 132 es de 50° a 350 °C, opcionalmente de 100° a 300 °C, u opcionalmente de 120° a 200 °C. En modos de realización alternativos, el dispositivo de postratamiento 132 se mantiene a una temperatura y una presión menores que el punto crítico del agua (esto es, el dispositivo de postratamiento 132 se mantiene a una temperatura de menos de 374 °C y una presión de menos de 22 MPa), pero de forma que el agua se mantiene en fase líquida.

**[0030]** En determinados modos de realización preferidos, el dispositivo de postratamiento 132 se opera sin la necesidad de un suministro de calor externo. En determinados modos de realización, el primer flujo de producto 112 se suministra directamente al dispositivo de postratamiento 132 sin enfriar o despresurizar primero el flujo. En determinados modos de realización, el primer flujo de producto 112 se suministra al dispositivo de postratamiento 132 sin separar la mezcla primero. El dispositivo de postratamiento 132 puede incluir un catalizador resistente al agua que, de forma preferible, se desactive de forma relativamente lenta tras la exposición al agua. En consecuencia, el primer flujo de producto 112 mantiene calor suficiente para proceder a la reacción en el dispositivo de postratamiento 132. Preferiblemente, se mantiene calor suficiente de forma que sea menos probable que el agua sea absorbida por la superficie del catalizador en el dispositivo de postratamiento 132.

**[0031]** En otros modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 es un reactor que incluye el catalizador de postratamiento y no requiere un suministro externo de gas de hidrógeno. En otros modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 es un reactor hidrotérmico que incluye el catalizador de postratamiento y una entrada para introducir gas de hidrógeno. En modos de realización alternativos, el dispositivo de postratamiento 132 se selecciona de una unidad de desmetalización, desnitrógeno o desulfuración que incluya el catalizador de postratamiento, que se adecúe a la desmetalización, desnitrógeno, desulfuración y/o hidroconversión de hidrocarburos presentes en el primer flujo de producto 112. En otros modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 es una unidad de hidrodesulfuración que emplea gas de hidrógeno y el catalizador de postratamiento. De forma alternativa, en determinados modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 puede ser un reactor que no utilice el catalizador de postratamiento. En determinados otros modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 se opera sin un suministro externo de hidrógeno u otro gas.

**[0032]** En determinados modos de realización, el catalizador de postratamiento puede ser adecuado para la desulfuración o la desmetalización. En determinados modos de realización, el catalizador de postratamiento proporciona sitios activos en los que los compuestos que contienen nitrógeno y/o azufre pueden transformarse en compuestos que no incluyan azufre o nitrógeno, a la vez que liberan azufre como sulfuro de hidrógeno y/o nitrógeno como amoníaco. En otros modos de realización donde el dispositivo de postratamiento 132 se opera de forma que el agua se encuentra en su estado supercrítico o cerca del mismo, el catalizador de postratamiento puede proporcionar un sitio activo que puede atrapar hidrógeno que sea útil para romper enlaces carbono-azufre y carbono-nitrógeno, así como para la saturación de enlaces carbono-carbono no saturados, o que pueda promover la transferencia de hidrógeno entre moléculas de hidrocarburo.

**[0033]** El catalizador de postratamiento puede incluir un material de soporte y una especie activa. De forma opcional, el catalizador de postratamiento también puede incluir un promotor y/o un modificador. En un modo de realización preferido, el material de soporte del catalizador de postratamiento se selecciona del grupo que consta de óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de itrio, óxido de lantano, óxido de cerio, óxido de circonio, carbono activo, o materiales similares o combinaciones de los mismos. La especie activa del catalizador de postratamiento incluye entre 1 y 4 de los metales seleccionados del grupo que consta de los metales del Grupo IB, del Grupo IIB, del Grupo IVB, del Grupo VB, del Grupo VIB, del Grupo VIIB y del Grupo VIIIB. En determinados modos de realización preferidos, la especie activa del catalizador de postratamiento se selecciona del grupo que consta de cobalto, molibdeno y níquel. De forma opcional, el metal promotor del catalizador de postratamiento se selecciona de entre 1 y 4 de los elementos seleccionados del grupo que consta de los elementos del Grupo IA, del Grupo IIA, del Grupo IIIA y del Grupo VA. Entre los ejemplos de elementos promotores del catalizador de postratamiento se incluyen el boro y el fósforo. De forma opcional, el modificador del catalizador de postratamiento puede incluir entre 1 y 4 elementos seleccionados del grupo que consta de los elementos del Grupo VIA y del Grupo VIIA. La forma global del catalizador de postratamiento, incluido el material de soporte y la especie activa, así como cualquier elemento promotor o modificador opcional, es preferiblemente de *pellet*, esférica, extruida, de copo, de tejido, de alvéolo o similar, así como combinaciones de las mismas.

**[0034]** En un modo de realización, el catalizador de postratamiento opcional puede incluir óxido de molibdeno en un soporte de carbono activo. En un modo de realización de ejemplo, el catalizador de postratamiento puede prepararse de la siguiente forma. Se seca un soporte de carbono activo con una superficie de al menos 1000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g, a una temperatura de al menos 110 °C antes de su uso. A una solución de 40 mL de heptamolibdato de amonio tetrahidratado con una concentración de aproximadamente 0,033 g/mL se añadieron aproximadamente 40 g del carbono activo seco, y se agitó la mezcla a temperatura ambiente en condiciones atmosféricas. Tras la agitación, se secó la mezcla en condiciones atmosféricas a una temperatura de aproximadamente 110 °C. Entonces, la muestra seca se trató térmicamente a una temperatura de aproximadamente 320 °C durante aproximadamente 3 horas en condiciones atmosféricas. El producto resultante se analizó y mostró aproximadamente un 10 % de carga de MoO<sub>3</sub>, y tenía una superficie específica de entre aproximadamente 500 y 1000 m<sup>2</sup>/g.

**[0035]** En determinados modos de realización, el catalizador puede ser un catalizador comercial. En ejemplos de modos de realización, el catalizador es un óxido metálico. En determinados modos de realización preferidos, el catalizador no se encuentra en una forma completamente sulfurada, como es normal en muchos catalizadores de hidrodesulfuración comerciales. En un modo de realización preferido, el catalizador de postratamiento es estable cuando se expone a agua caliente o templada (p. ej., agua a una temperatura de 40 °C o superior a la misma). De forma adicional, en determinados modos de realización, es deseable que el catalizador de postratamiento tenga una elevada resistencia a la compresión y una elevada resistencia al desgaste, dado que se entiende generalmente que el desarrollo de finos catalíticos no es deseable.

**[0036]** El dispositivo de postratamiento 132 puede configurarse y operarse para eliminar concretamente mercaptanos, tioles, tioéteres, y otros compuestos de organoazufre que se puedan formar como resultado de reacciones de recombinación de sulfuro de hidrógeno (que se libera durante la desulfuración de la materia prima de petróleo mediante reacción con el agua supercrítica) y olefinas y diolefinas (lo que se produce durante el craqueo de la materia prima de petróleo mediante reacción con el agua supercrítica), que se produce con frecuencia en el reactor hidrotérmico. La eliminación de los compuestos sulfatados recientemente formados a partir de la reacción de recombinación puede realizarse a través de la disociación de enlaces carbono-azufre con la ayuda de un catalizador y, en determinados modos de realización, agua (agua subcrítica). En modos de realización donde el dispositivo de postratamiento se configura para eliminar azufre del primer flujo de producto 112 y el dispositivo de postratamiento 132 se posiciona tras el reactor hidrotérmico 110, puede eliminarse al menos una parte de los compuestos de azufre ligeros como el sulfuro de hidrógeno, extendiendo así la vida operativa del catalizador de postratamiento.

**[0037]** En determinados modos de realización, no se requiere un suministro externo de gas de hidrógeno para el dispositivo de postratamiento 132. De forma alternativa, se suministra un suministro externo de gas de hidrógeno al dispositivo de postratamiento 132. En otros modos de realización, el gas de hidrógeno se produce como subproducto de la producción del agua supercrítica y se suministra al dispositivo de postratamiento 132 como un componente del primer flujo de producto 112. El gas de hidrógeno puede producirse en el reactor hidrotérmico principal mediante reformado por vapor (materia prima de hidrocarburo (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) en reacción con agua (H<sub>2</sub>O) para producir monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y gas de hidrógeno (H<sub>2</sub>)), o mediante proceso del gas de agua (donde el CO y el H<sub>2</sub>O reaccionan para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>), aunque en determinados modos de realización, la cantidad de gas de hidrógeno generado puede ser relativamente pequeña.

**[0038]** En determinados modos de realización, el primer flujo de producto 112 que sale del reactor hidrotérmico 110 puede separarse en un flujo de agua reciclada y un flujo de producto de hidrocarburo, y el flujo de producto de hidrocarburo puede suministrarse posteriormente al dispositivo de postratamiento 132 para procesamiento adicional.

**[0039]** La temperatura del dispositivo de postratamiento 132 puede mantenerse con un aislante, dispositivo de calentamiento, intercambiador de calor, o una combinación de los mismos. En modos de realización que emplean un aislante, el aislante puede seleccionarse de espuma plástica, bloque de fibra de vidrio, tejido de fibra de vidrio y otros conocidos en el ámbito de especialización. El dispositivo de calentamiento puede seleccionarse de un calentador de tira, calentador de inmersión, horno tubular y otros conocidos en el ámbito de especialización. En referencia a la figura 2, en determinados modos de realización donde se emplea un intercambiador de calor 114, el intercambiador de calor puede utilizarse en combinación con una materia prima de petróleo presurizada 102, agua presurizada 104, materia prima de petróleo calentada y presurizada, o agua de petróleo calentada y presurizada, de forma que se produce el flujo tratado enfriado 130 y se suministra al dispositivo de postratamiento 132.

**[0040]** En determinados modos de realización, el tiempo de residencia del primer flujo de producto 112 en el dispositivo de postratamiento 132 puede ser desde aproximadamente 1 segundo hasta 90 minutos, de forma opcional desde aproximadamente 1 minuto hasta 60 minutos, o de forma opcional desde aproximadamente 2 minutos hasta 30 minutos. El proceso del dispositivo de postratamiento puede operarse como un proceso continuo, o de forma alternativa puede operarse como un proceso discontinuo. En determinados modos de realización donde el proceso de postratamiento es un proceso discontinuo, pueden emplearse dos o más dispositivos de postratamiento en paralelo, lo que permite que el proceso se desarrolle de forma continuada. La

desactivación del catalizador puede ser provocada por una fuerte absorción de hidrocarburos en la superficie del catalizador, la pérdida del catalizador debido a la disolución en agua, la sinterización de fase activa u otros medios. La regeneración puede conseguirse mediante la combustión y la adición de componentes perdidos al catalizador. En determinados modos de realización, la regeneración puede conseguirse con agua supercrítica.

5 En determinados modos de realización, donde la desactivación del catalizador de postratamiento es relativamente rápida, pueden emplearse múltiples dispositivos de postratamiento para operar el proceso de forma continuada (por ejemplo, un dispositivo de postratamiento para la regeneración, un dispositivo de postratamiento para la operación). La utilización de dispositivos de postratamiento paralelos permite la regeneración del catalizador de postratamiento utilizado en el dispositivo de postratamiento mientras se opera el proceso.

10 **[0041]** El dispositivo de postratamiento 132 proporciona un segundo flujo de producto 134 que puede incluir hidrocarburos 122 y agua 124. En modos de realización donde el segundo flujo de producto 134 incluye tanto hidrocarburos 122 como agua 124, el segundo flujo de producto puede suministrarse a una unidad de separación 118 adecuada para separar hidrocarburos y agua para producir así un flujo de agua adecuado para reciclar y un flujo de producto de hidrocarburo. En determinados modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 también puede producir flujo de vapor de hidrocarburo 120, que también puede separarse del agua 124 y los hidrocarburos líquidos 122. El producto de vapor puede incluir metano, etano, etileno, propano, propileno, monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El determinados modos de realización, el flujo de producto de hidrocarburo 134 preferiblemente tiene un bajo contenido de al menos un de azufre, compuestos que contienen azufre, compuestos que contienen nitrógeno, metales y compuestos que contienen metales, los cuales fueron eliminados por el dispositivo de postratamiento 132. En otros modos de realización, el flujo de producto de hidrocarburos 122 tiene una mayor concentración de hidrocarburos ligeros (esto es, el dispositivo de postratamiento 132 puede operar para craquear al menos una parte de los hidrocarburos pesados presentes en el flujo tratado 112). En determinados modos de realización, es posible que el dispositivo de postratamiento craquee determinados hidrocarburos inestables que están presentes, lo que tiene como resultado una reducción del punto de ebullición del flujo de producto de hidrocarburo a través del incremento de hidrocarburos de fracción ligera.

15 **[0042]** En determinados modos de realización, antes de suministrar el primer flujo de producto 112 al dispositivo de postratamiento 132, el primer flujo de producto puede suministrarse a medios de enfriamiento 114 para producir un flujo tratado enfriado 130. Los ejemplos de dispositivos de enfriamiento pueden seleccionarse de un refrigerador, un intercambiador de calor y otro dispositivo similar conocido en el ámbito de especialización. En determinados modos de realización preferidos, el dispositivo de enfriamiento puede ser un intercambiador de calor 114, donde el primer flujo de producto 112 y la materia prima de petróleo, materia prima de petróleo presurizada, alimentación de agua, alimentación de agua presurizada, materia prima de petróleo calentada y presurizada o agua de petróleo calentada y presurizada 104' se suministran al intercambiador de calor de forma que el flujo tratado se enfría y la materia prima de petróleo, materia prima de petróleo presurizada, alimentación de agua, alimentación de agua presurizada, materia prima de petróleo calentada y presurizada o el agua de petróleo presurizada se calienta. En determinados modos de realización, la temperatura del primer flujo de producto enfriado 130 es de entre 5 y 150 °C, de forma opcional de entre 10 y 100 °C, o de forma opcional de entre 25 y 70 °C. En determinados modos de realización, el intercambiador de calor 114 puede utilizarse en el calentamiento de los flujos de petróleo y agua de alimentación 102 y/o 104, respectivamente, y el enfriamiento del primer flujo de producto 112.

20 **[0043]** En determinados modos de realización, el primer flujo de producto enfriado 130 puede despresurizarse para producir un primer flujo de producto despresurizado. Ejemplos de dispositivos para despresurizar las líneas de producto pueden seleccionarse de una válvula reguladora de presión, un tubo capilar, o un dispositivo similar como se conoce en el ámbito de especialización. En determinados modos de realización, el primer flujo de producto despresurizado puede tener una presión de entre aproximadamente 0,1 MPa y 0,5 MPa, de forma opcional entre aproximadamente 0,1 MPa a 0,2 MPa. Entonces, el primer flujo de producto despresurizado 134 puede suministrarse a un separador 118 y separarse para producir gas 120 y flujos en fase líquida, y el flujo que contiene hidrocarburo en fase líquida puede separarse para producir un flujo de agua reciclada 124 y un flujo de producto que contiene hidrocarburos 122.

25 **[0044]** En determinados modos de realización, el dispositivo de postratamiento 132 puede posicionarse aguas arriba tanto de un enfriador como de un dispositivo de despresurización. En modos de realización alternativos, el dispositivo de postratamiento 132 puede posicionarse aguas abajo de un enfriador y aguas arriba de un dispositivo de despresurización.

30 **[0045]** Una ventaja de la presente invención y la inclusión del dispositivo de postratamiento 132 es que puede reducirse el tamaño global del reactor hidrotérmico 110. Esto se debe, en parte, al hecho de que la eliminación de especies que contienen azufre puede conseguirse en el dispositivo de postratamiento 132, lo que reduce el tiempo de residencia de la materia prima de petróleo y el agua supercrítica en el reactor hidrotérmico 110. De forma adicional, el uso del dispositivo de postratamiento 132 también elimina la necesidad de operar el reactor hidrotérmico 110 a temperaturas y presiones significativamente mayores que el punto crítico del agua.



Ejemplo 1

**[0046]** Se presuriza crudo pesado árabe de gama completa y agua desionizada a una presión de aproximadamente 25 MPa utilizando bombas separadas. Los flujos volumétricos del crudo y el agua, en condiciones estándar, son de aproximadamente 3,1 y 6,2 mL/minuto, respectivamente. Las alimentaciones de crudo y agua se precalientan utilizando elementos de calentamiento separados a temperaturas de aproximadamente 150 °C y aproximadamente 450 °C, respectivamente, y se suministran a un dispositivo de mezcla que incluye una conexión en T simple con 0,083 pulgadas (aproximadamente 0,210 cm) de diámetro interno. El flujo de alimentación de agua y crudo combinado se mantiene a aproximadamente 377 °C, por encima de la temperatura crítica del agua. El reactor hidrotérmico principal se orienta en sentido vertical y tiene un volumen interno de aproximadamente 200 mL. La temperatura del flujo de alimentación de agua y crudo combinado en el reactor se mantiene a aproximadamente 380 °C. El flujo de producto del reactor hidrotérmico se enfría con un refrigerador para producir un flujo de producto enfriado con una temperatura de aproximadamente 60 °C. El flujo de producto enfriado se despresuriza mediante un regulador de presión de evaporación hasta alcanzar la presión atmosférica. El flujo de producto enfriado se separa en productos en fase gaseosa, oleosa y acuosa. La producción de líquido total de crudo y agua es de aproximadamente un 100 % en peso. La tabla 1 muestra propiedades representativas del crudo pesado árabe de gama completa y el producto final.

Ejemplo 2

**[0047]** Se presuriza con bombas crudo pesado árabe de gama completa y agua desionizada a una presión de aproximadamente 25 MPa. Los flujos volumétricos del crudo y el agua, en condiciones estándar, son de aproximadamente 3,1 y 6,2 ml/minuto, respectivamente. Los flujos de agua y petróleo se precalientan utilizando calentadores separados, de forma que el crudo tiene una temperatura de aproximadamente 150 °C y el agua tiene una temperatura de aproximadamente 450 °C, y se suministran a un dispositivo de combinación, que es una conexión en T simple con 0,083 pulgadas (aproximadamente 0,210 cm) de diámetro interno, para producir un flujo de alimentación de agua y petróleo combinado. El flujo de alimentación de agua y petróleo combinado se mantiene a una temperatura de aproximadamente 377 °C, por encima de la temperatura crítica del agua, y se suministra al reactor hidrotérmico principal, que tiene un volumen interno de aproximadamente 200 ml y se orienta en sentido vertical. La temperatura del flujo de alimentación de agua y petróleo combinado en el reactor hidrotérmico se mantiene a aproximadamente 380 °C. Se elimina un primer flujo de producto del reactor hidrotérmico y se enfría con un refrigerador para producir un primer flujo de producto enfriado que tiene una temperatura de aproximadamente 200 °C, que se suministra al dispositivo de postratamiento, que es un reactor tubular orientado en sentido vertical con un volumen interno de 67 mL. La temperatura del dispositivo de postratamiento se mantiene a aproximadamente 100 °C. En consecuencia, el dispositivo de postratamiento tiene un gradiente de temperatura de entre 200 °C y 100 °C en el curso del flujo del primer flujo de producto. El gas de hidrógeno no se suministra por separado al dispositivo de postratamiento. El reactor de postratamiento incluye un catalizador propietario de forma esférica que incluye óxido de molibdeno y carbono activo, que puede prepararse mediante un método de humidificación incipiente. El dispositivo de postratamiento produce un segundo flujo de producto que se despresuriza con un regulador de presión de evaporación hasta alcanzar la presión atmosférica. Entonces, el segundo flujo de producto se separa en fase gaseosa y líquida. La producción de líquido total de crudo y agua es de aproximadamente un 100 % en peso. La fase líquida del segundo flujo de producto se separa en fases acuosa y oleosa utilizando un desulsionante y una máquina centrifugadora. La tabla 1 muestra propiedades representativas del producto final postratado.

Ejemplo 3

**[0048]** Se presuriza con bombas crudo pesado árabe de gama completa y agua desionizada a una presión de aproximadamente 25 MPa. Los flujos volumétricos del crudo y el agua, en condiciones estándar, son de aproximadamente 3,1 y 6,2 ml/minuto, respectivamente. Los flujos de agua y petróleo se precalientan utilizando calentadores separados, de forma que el crudo tiene una temperatura de aproximadamente 150 °C y el agua tiene una temperatura de aproximadamente 450 °C, y se suministran a un dispositivo de combinación, que es una conexión en T simple con 0,083 pulgadas (aproximadamente 0,210 cm) de diámetro interno, para producir un flujo de alimentación de agua y petróleo combinado. El flujo de alimentación de agua y petróleo combinado se mantiene a una temperatura de aproximadamente 377 °C, por encima de la temperatura crítica del agua, y se suministra al reactor hidrotérmico principal, que tiene un volumen interno de aproximadamente 200 ml y se orienta en sentido vertical. La temperatura del flujo de alimentación de agua y petróleo combinado en el reactor hidrotérmico se mantiene a aproximadamente 380 °C. Se elimina un primer flujo de producto del reactor hidrotérmico y se enfría con un refrigerador para producir un primer flujo de producto enfriado que tiene una temperatura de aproximadamente 200 °C, que se suministra al dispositivo de postratamiento, que es un reactor tubular orientado en sentido vertical con un volumen interno de 67 mL. La temperatura del dispositivo de postratamiento se mantiene a aproximadamente 100 °C. En consecuencia, el dispositivo de postratamiento tiene un gradiente de temperatura de entre 200 °C y 100 °C en el curso del flujo del primer flujo de producto. El gas de hidrógeno no se suministra por separado al dispositivo de postratamiento. El reactor de postratamiento no tiene catalizadores. El dispositivo de postratamiento produce un segundo flujo de producto que se despresuriza con un regulador de presión de evaporación hasta alcanzar la presión atmosférica. Entonces, el segundo flujo de producto se separa en fase gaseosa y líquida. La producción de líquido total de crudo y agua es de

aproximadamente un 100 % en peso. La fase líquida del segundo flujo de producto se separa en fases acuosa y oleosa utilizando un desemulsionante y una máquina centrifugadora. La tabla 1 muestra propiedades representativas del producto final postratado.

Tabla 1 Propiedades de la materia prima y el producto

	Azufre total	Gravedad API	Destilación, T80(°C)
Pesado árabe de gama completa	2,94 % en peso de azufre	21,7	716
Ejemplo 1	2,30 % en peso de azufre	23,5	639
Ejemplo 2	1,74 % en peso de azufre	23,7	637
Ejemplo 3	1,72 % en peso de azufre	23,7	636

5

**[0049]** Como se muestra en la tabla 1, el primer proceso, que consiste en un reactor hidrotérmico que utiliza agua supercrítica, tiene como resultado una disminución del azufre total de aproximadamente un 22 % en peso. En contraste, el uso del dispositivo de postratamiento, ya sea con o sin catalizador, tiene como resultado la eliminación de aproximadamente un 19 % adicional en peso del azufre presente, para una reducción global de aproximadamente un 41 % en peso. El dispositivo de postratamiento también tiene como resultado un ligero incremento de la gravedad API y un ligero descenso de la temperatura de destilación T80, en comparación con el tratamiento de hidrogenación supercrítico por sí solo. La gravedad API se define como  $(141,5/\text{gravedad específica a } 60 \text{ }^\circ\text{F}) - 131,5$ . Generalmente, cuanto más elevada es la gravedad API, más ligero es el hidrocarburo. La temperatura de destilación T80 se define como la temperatura donde el 80 % del petróleo se ha destilado.

10

15

**[0050]** En determinados modos de realización, el dispositivo de postratamiento puede operarse sin estar presente un catalizador. En tales casos, el postratamiento actúa como un dispositivo de tratamiento con calor donde el agua puede sobrecalentarse para inducir un proceso químico (conocido como acuatermolisis). La acuatermolisis con agua es efectiva para la descomposición de tioles.

20

**[0051]** Aunque la presente invención se ha descrito en detalle, debería entenderse que pueden realizarse varios cambios, sustituciones y alteraciones en la misma sin alejarse del principio y el alcance de la invención. En este sentido, el alcance de la presente invención debería estar determinado por las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes legales apropiados.

25

**[0052]** Las formas singulares «un», «una», «el» y «la» incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

**[0053]** Opcional o de forma opcional significa que el evento o las circunstancias descritas posteriormente pueden ocurrir o no. La descripción incluye casos en los que el evento o la circunstancia ocurre y casos en los que no ocurre.

30

**[0054]** En el presente documento, los rangos pueden expresarse desde aproximadamente un valor concreto y/o hasta aproximadamente un valor concreto. Cuando se expresa dicho rango, ha de entenderse que otro modo de realización es desde el valor concreto y/o hasta el otro valor concreto, junto con todas las combinaciones dentro de dicho rango.

35

**[0055]** A lo largo de la presente solicitud, cuando se hace referencia a patentes o publicaciones, se pretende que las exposiciones de estas referencias se incorporen en su totalidad por referencia a esta solicitud, con el fin de describir de forma más completa el estado de la técnica a la que pertenece la invención, salvo cuando esta referencia contradiga las afirmaciones realizadas en el presente documento.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar una materia prima de petróleo, que comprende las etapas de:
  - proporcionar una materia prima de petróleo calentada y presurizada, donde dicha materia prima de petróleo se mantiene a una temperatura de entre 10 °C y 250 °C y una presión de al menos 22,06 MPa;
  - proporcionar una alimentación de agua calentada y presurizada, donde dicha alimentación de agua se mantiene a una temperatura de entre 250 °C y 650 °C y una presión de al menos 22,06 MPa;
  - combinar dicha materia prima de petróleo calentada y presurizada y dicha alimentación de agua calentada y presurizada para formar un flujo de alimentación de agua y petróleo combinado;
  - suministrar el flujo de alimentación de agua y petróleo combinado a un reactor hidrotérmico para producir un primer flujo de producto, donde dicho reactor se mantiene a una temperatura de entre 380 °C y 550 °C, y a una temperatura y una presión tales que el agua se encuentre en un estado supercrítico, manteniéndose el flujo de alimentación de agua y petróleo combinado en el reactor hidrotérmico durante un tiempo de residencia de entre 1 segundo y 120 minutos para el craqueo de los hidrocarburos presentes en el flujo de alimentación de agua y petróleo combinado, donde el primer flujo de producto incluye hidrocarburos más ligeros que los hidrocarburos presentes en la materia prima de petróleo, así como agua;
  - transferir el primer flujo de producto a un proceso de postratamiento catalítico para producir un segundo flujo de producto, donde dicho proceso de postratamiento se mantiene a una temperatura de entre 50 °C y 350 °C, y a una temperatura y una presión tales que el agua se encuentre en un estado subcrítico;
  - recoger el segundo flujo de producto del proceso de postratamiento, comprendiendo el segundo flujo de producto agua y producto de hidrocarburo, donde el producto de hidrocarburo tiene un contenido de azufre reducido en comparación con la materia prima de petróleo; donde el término «materia prima de petróleo» incluye cualquier hidrocarburo crudo que incluye impurezas, como azufre elemental, compuestos que contienen azufre, nitrógeno y metales, así como combinaciones de los mismos y/o hidrocarburos con un punto de ebullición mayor que 360 °C, incluidos hidrocarburos aromáticos, alcanos y alquenos.
2. El método de la reivindicación 1, donde el catalizador de postratamiento incluye una especie activa seleccionada del grupo que consta de elementos del Grupo VIB y el Grupo VIII B.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2 donde el catalizador de postratamiento es un catalizador de desulfuración.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3 comprendiendo además suministrar el flujo de alimentación de agua y petróleo combinado al reactor hidrotérmico a través de una línea de transporte, donde el tiempo de residencia del flujo de alimentación de agua y petróleo combinado en la línea de transporte es de entre 0,1 segundos y 10 minutos.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4 donde la mejora de la materia prima de petróleo en el reactor hidrotérmico es en ausencia de gas de hidrógeno externo.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5 donde la mejora de la materia prima de petróleo en el reactor hidrotérmico es en ausencia de catalizador externo.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 donde la relación de alimentación de petróleo y alimentación de agua es de entre 2:1 y 1:2.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7 donde el tiempo de residencia del flujo de agua y petróleo combinado en el reactor hidrotérmico es de entre 2 minutos y 30 minutos.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8 donde no se suministra hidrógeno al dispositivo de postratamiento.
10. El método para mejorar la materia prima de petróleo de la reivindicación 1, donde:
  - (1) dicha alimentación de agua se encuentra en estado supercrítico;
  - (2) la materia prima de petróleo presurizada y calentada y la alimentación de agua supercrítica se combinan para producir una alimentación de agua supercrítica y petróleo combinada;
  - (3) la alimentación combinada de agua supercrítica y petróleo se suministra a un reactor hidrotérmico para producir un primer flujo de producto; y donde el método comprende también
  - (4) separar el segundo flujo de producto en un flujo de petróleo mejorado y un flujo de agua, donde dicho flujo de petróleo mejorado tiene un contenido de azufre reducido en relación con la materia prima de petróleo.
11. El método de cualquier reivindicación precedente donde el reactor hidrotérmico se mantiene a una temperatura y una presión suficientes para mantener el agua en su estado supercrítico a una temperatura mayor que 400 °C.

- 5 **12.** Un método según cualquier reivindicación precedente donde la materia prima de petróleo se selecciona de crudo de gama completa, crudo sin fracción de cabeza, flujos de producto de refinerías de petróleo, flujos de producto de procesos de craqueo con vapor en refinerías, carbones licuados, productos líquidos recuperados de arena bituminosa o petrolífera, betún, esquistos bituminosos, asfaltos e hidrocarburos que se originan a partir de la biomasa, como el biodiésel.

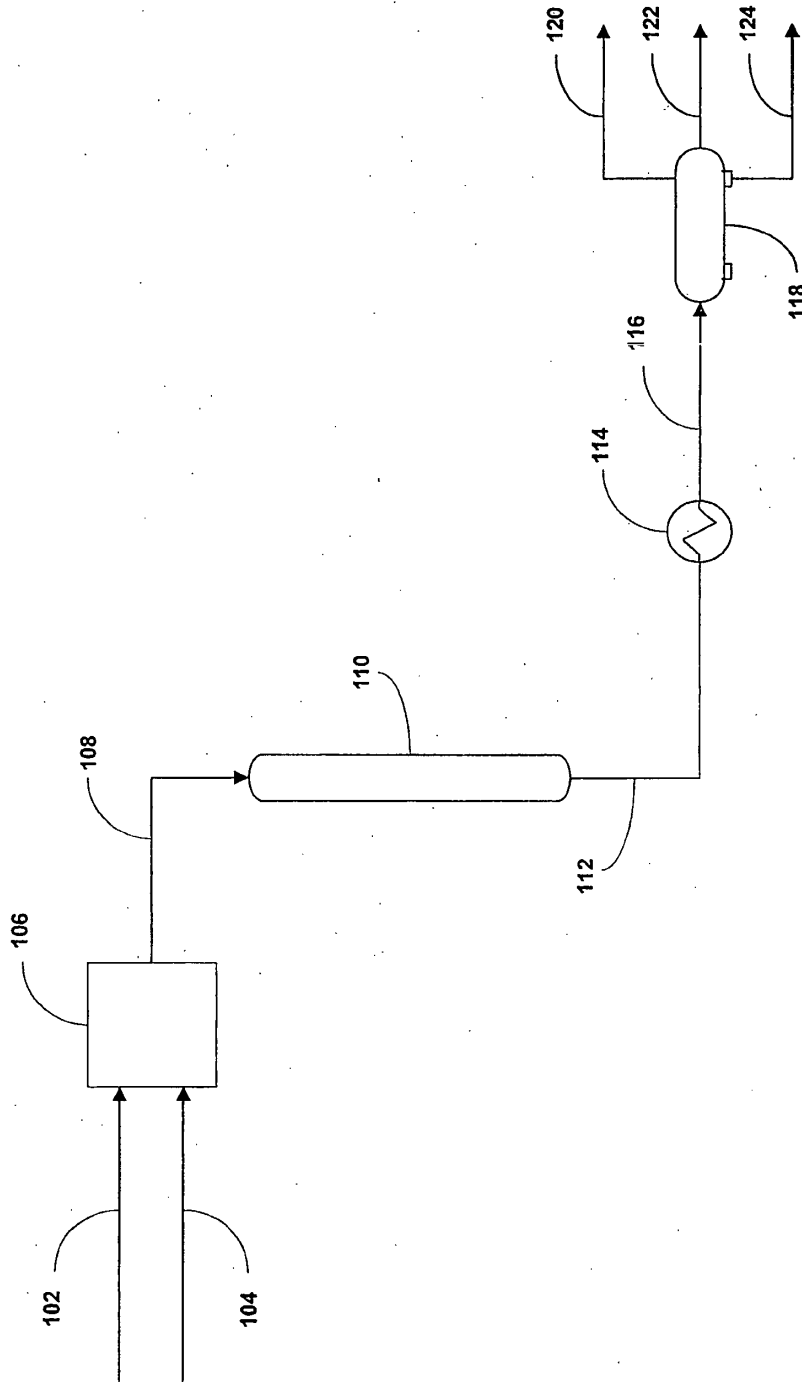


Figura 1

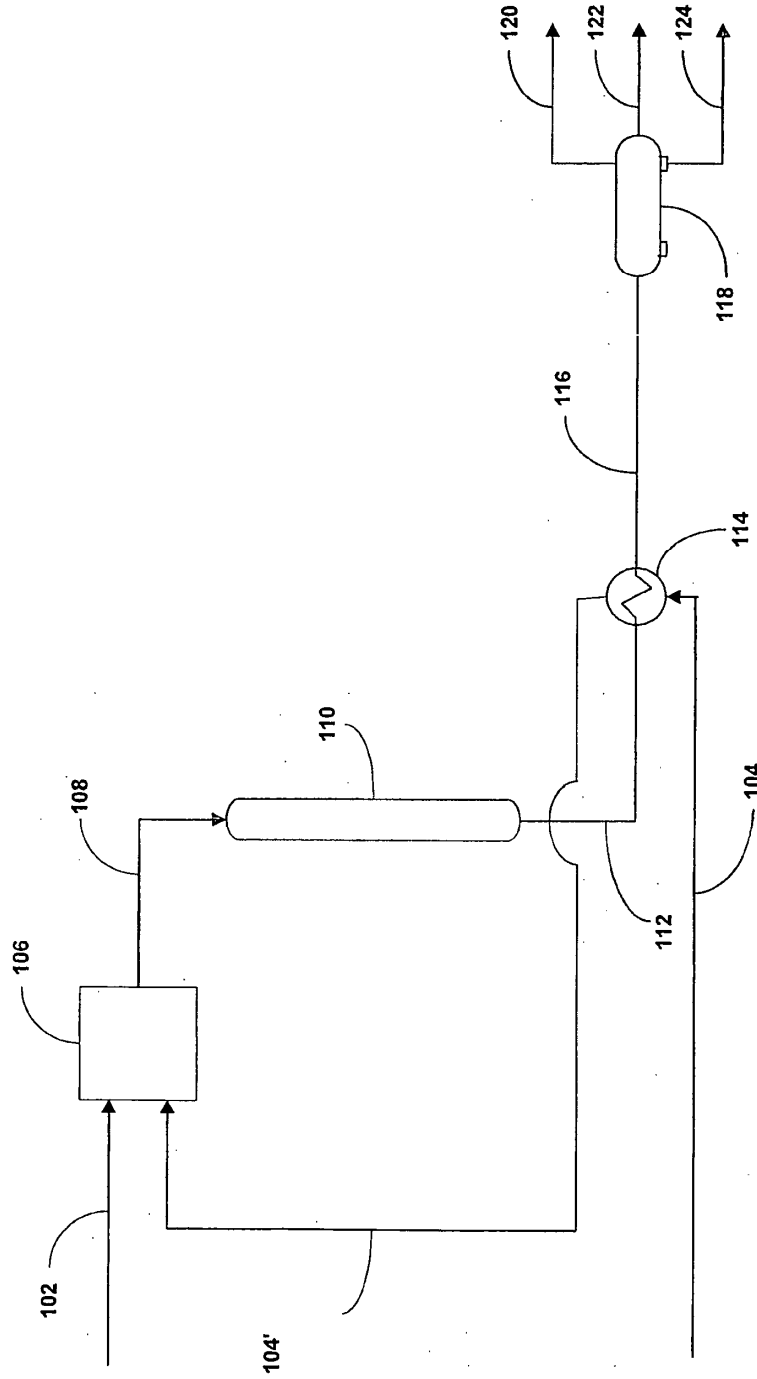


Figura 2