

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 416**

51 Int. Cl.:

C10G 31/06 (2006.01)

C10G 49/00 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2015** **E 15306716 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** **EP 3018187**

54 Título: **Procedimiento de conversión de cargas petroleras que comprende una etapa de hidro craqueo en lecho burbujeante, una etapa de maduración y una etapa de separación de sedimentos para la producción de fueloil con un bajo contenido de sedimentos**

30 Prioridad:

04.11.2014 FR 1460628

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

27.02.2018

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

WEISS, WILFRIED y
BARBIER, JÉRÉMIE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 656 416 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

5 Procedimiento de conversión de cargas petroleras que comprende una etapa de hidro craqueo en lecho burbujeante, una etapa de maduración y una etapa de separación de sedimentos para la producción de fueloil con un bajo contenido de sedimentos

10 La presente invención se refiere al refinado y a la conversión de fracciones pesadas de hidrocarburos que contienen, entre otros, impurezas del azufre. Se refiere más particularmente a un procedimiento de conversión de cargas pesadas petroleras de tipo residuo atmosférico y/o residuo al vacío para la producción de fracciones pesadas utilizables como bases de fueloil, en particular bases de combustibles para uso marítimo, con un bajo contenido de sedimentos. El procedimiento según la invención también permite producir destilados atmosféricos (nafta, queroseno y diésel), destilados al vacío y gases ligeros (C1 a C4).

15 Los requisitos de calidad de los combustibles marinos se describen en la norma ISO 8217. La especificación que se refiere al azufre se centra ahora en las emisiones de SO_x (Anexo VI de la convención MARPOL de la Organización Marítima Internacional) y se traduce por una recomendación del contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso fuera de las Zonas de Control de las Emisiones de Azufre (ZCES o *Emissions Control Areas/ECA* por sus siglas en inglés) para el 2020-2025 e inferior o igual a 0,1 % en peso en las ZCES. Según el Anexo VI de la convención MARPOL, los contenidos de azufre mencionados anteriormente son contenidos equivalentes que conducen a emisiones de SO_x. De este modo, un buque podrá utilizar un fueloil que contiene azufre desde el momento en que el buque esté equipado con un sistema de tratamiento de humos que permita reducir las emisiones de óxido de azufre.

20 Otra recomendación muy restrictiva es el contenido de sedimentos tras un envejecimiento según la norma ISO 10307-2 (también conocida con el nombre de IP390) que debe ser inferior o igual a 0,1 %.

25 El contenido de sedimentos según la norma ISO 10307-1 (también conocida con el nombre de IP375) es diferente del contenido de sedimentos tras un envejecimiento según la norma ISO 10307-2 (también conocida con el nombre de IP390). El contenido de sedimentos tras un envejecimiento según la norma ISO 10307-2 es una especificación mucho más restrictiva y corresponde a la especificación que se aplica a los combustibles para uso marítimo.

30 Por otra parte, el fueloil terrestre, en particular el fueloil utilizado para la producción de calor y/o electricidad también puede someterse a las especificaciones de estabilidad, en particular los contenidos máximos de sedimentos cuyos umbrales varían en función de los sitios de producción ya que no hay una armonización a nivel internacional como en el caso del transporte marítimo. Sin embargo, hay un interés en reducir el contenido de sedimentos del fueloil terrestre.

35 Los procedimientos de hidro craqueo de residuos permiten convertir residuos con un bajo valor en destilados con un mayor valor añadido. La fracción pesada resultante que corresponde al corte residual sin convertir es generalmente inestable. Contiene sedimentos que son principalmente asfaltenos precipitados. Este corte residual inestable no puede ser valorado como fueloil, particularmente como combustible para uso marítimo sin tratamiento específico en el momento en que el hidro craqueo se lleva a cabo bajo condiciones severas que conducen a una tasa de conversión elevada.

40 La patente US6447671 describe un procedimiento de conversión de fracciones pesadas petroleras que comprende una primera etapa de hidro craqueo en lecho burbujeante, una etapa de eliminación de partículas del catalizador contenidas en el efluente de hidro craqueo, seguido de una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo.

45 La solicitud US2014/0034549 describe un procedimiento de conversión de residuos aplicando una etapa de hidro craqueo en lecho burbujeante y una etapa con un reactor denominado "de flujo ascendente" combinado con un reactor denominado "separador". El contenido de sedimentos del efluente final se reduce con respecto al efluente de la etapa en lecho burbujeante. Sin embargo, el contenido de sedimentos tras un envejecimiento no es inferior a 0,1 % en peso, como se requiere para su comercialización como combustible marino de tipo residual.

50 La patente FR2981659 describe un procedimiento de conversión de fracciones pesadas del petróleo que comprende una primera etapa de hidro craqueo en lecho burbujeante y una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo que comprende reactores permutables.

55 El procedimiento de hidro craqueo permite convertir parcialmente las cargas pesadas para producir destilados atmosféricos y/o destilados al vacío. Si bien la tecnología de lecho burbujeante es conocida por ser adecuada para las cargas pesadas cargadas con impurezas, el lecho burbujeante es producido por su propia naturaleza de los finos de catalizadores y sedimentos que deben retirarse para satisfacer una calidad de producto, tal como combustible para uso marítimo. Los finos proceden principalmente del desgaste del catalizador en el lecho burbujeante.

60 Los sedimentos pueden ser asfaltenos precipitados. Inicialmente, en la carga, las condiciones de hidro craqueo y particularmente la temperatura hacen que experimenten reacciones (desalquilación, polimerización...) que conducen a su precipitación. Independientemente de la naturaleza de la carga, estos fenómenos intervienen generalmente

durante la aplicación de condiciones severas que dan lugar a tasas de conversión (para los compuestos que hierven a más de 540 °C: 540+ °C) elevadas, es decir, superiores a 30, 40 o 50 % en función de la naturaleza de la carga.

El solicitante en su investigación ha desarrollado un nuevo procedimiento que incorpora una etapa de maduración y separación de sedimentos aguas abajo de una etapa de hidrocrackeo. Sorprendentemente, se ha descubierto que un procedimiento de este tipo permite obtener fracciones pesadas que presentan un bajo contenido de sedimentos tras un envejecimiento, dichas fracciones pesadas pueden utilizarse ventajosamente por completo o en parte como fueloil o como base para fueloil, en particular como combustible para uso marítimo o base de combustible para uso marítimo que responde a las especificaciones, a saber, y un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior o igual a 0,1 % en peso.

Una ventaja del procedimiento según la invención es evitar principalmente los riesgos de suciedad de los motores de los barcos y en el caso de posibles etapas de tratamiento aplicadas aguas abajo de la etapa de hidrocrackeo para evitar el taponado del lecho o lechos catalíticos aplicados.

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de conversión de una carga hidrocarbonada que contiene al menos una fracción de hidrocarburos que tiene un contenido de azufre de al menos 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 340 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C que permite obtener una fracción pesada que tiene un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior o igual a 0,1 % en peso, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

a) una etapa de hidrocrackeo de la carga en presencia de hidrógeno en al menos un reactor que contiene un catalizador soportado en lecho burbujeante,

b) una etapa de separación del efluente obtenido al final de la etapa a) en al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases de carburante y una fracción pesada que contiene compuestos que hierven a al menos 350 °C,

c) una etapa de maduración de la fracción pesada resultante de la etapa b) de separación que permite la transformación de una parte de sedimentos potenciales en sedimentos existentes, realizada durante una duración comprendida entre 1 y 1.500 minutos, a una temperatura comprendida entre 50 y 350 °C, y a una presión inferior a 20 MPa,

d) una etapa de separación de sedimentos de la fracción pesada resultante de la etapa c) de maduración para obtener dicha fracción pesada.

Con el fin de constituir el fueloil que responde a las recomendaciones de la viscosidad, las fracciones pesadas obtenidas por el presente procedimiento se pueden mezclar con bases fluidificantes a fin de lograr la viscosidad objetivo del grado de fueloil deseado.

Otro punto de interés del procedimiento es la conversión parcial de la carga que permite producir, en particular por hidrocrackeo, destilados atmosféricos o destilados al vacío (nafta, queroseno, diésel, destilado al vacío) valorizables como bases en mezclas de carburante directamente o tras el paso a otro procedimiento de refinado tal como hidrotratamiento, reformado, isomerización, hidrocrackeo o craqueo catalítico.

Breve descripción de la figura 1

La figura 1 ilustra una vista esquemática del procedimiento según la invención que pone de manifiesto una zona de hidrocrackeo, una zona de separación, una zona de maduración y de separación de sedimentos.

Descripción detallada

La carga

Las cargas tratadas en el procedimiento según la invención se seleccionan ventajosamente entre residuos atmosféricos, residuos al vacío resultantes de la destilación directa, petróleos brutos, petróleos brutos descabezados, aceites desasfaltados, resinas desasfaltadas, asfaltos o alquitranes desasfaltados, residuos resultantes de los procedimientos de conversión, extractos aromáticos resultantes de cadenas productivas de bases para lubricantes, arenas bituminosas o sus derivados, esquistos bituminosos o sus derivados, solos o en una mezcla.

Estas cargas se pueden utilizar ventajosamente como tales o diluidas con una fracción hidrocarbonada o una mezcla de fracciones hidrocarbonadas que pueden seleccionarse entre los productos resultantes de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC según las iniciales de la denominación anglosajona de "*Fluid Catalytic Cracking*"), aceite de corte ligero (ACL), aceite de corte pesado (ACP), aceite decantado (DO según las iniciales de la denominación anglosajona de "*Decanted Oil*"), un residuo de FCC o pueden derivarse de la destilación, las

fracciones de gasóleos, en particular las obtenidas por destilación atmosférica o al vacío, como por ejemplo el gasóleo al vacío. Las cargas pesadas pueden comprender también ventajosamente cortes resultantes del procedimiento de licuefacción de carbón o biomasa, extractos aromáticos, o cualquier otro corte hidrocarbonado o cargas no petroleras como el aceite de pirólisis.

5 Las cargas según la invención tienen generalmente un contenido de azufre de al menos 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 340 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C, más preferentemente una temperatura final de ebullición de al menos 540 °C. Ventajosamente, la carga puede contener al menos 1 % de asfaltenos C7 y al menos 5 ppm de metales, preferentemente al menos 2 % de asfaltenos C7 y al menos 25 ppm de metales.

Las cargas según la invención son preferentemente residuos atmosféricos o residuos al vacío o mezclas de estos residuos.

15 Etapa a): Hidrocraqueo

La carga según la invención se somete a una etapa de hidrocraqueo que se realiza en al menos un reactor que contiene un catalizador soportado en lecho burbujeante y funciona preferentemente con una corriente ascendente de líquido y gas. El objetivo de la etapa de hidrocraqueo es convertir la fracción pesada en cortes más ligeros mientras la carga se refina parcialmente.

La tecnología de lecho burbujeante es ampliamente conocida, solo se mencionará aquí las principales condiciones operativas.

25 Las tecnologías de lecho burbujeante utilizan catalizadores en lecho burbujeante soportados en forma de extruidos cuyo diámetro es generalmente del orden de 1 mm o inferior a 1 mm. Los catalizadores permanecen en el interior de los reactores y no se evacúan con los productos. Los niveles de temperatura son elevados con el fin de lograr conversiones elevadas mientras se reduce al mínimo las cantidades de catalizadores aplicados. La actividad catalítica se puede mantener constante gracias al reemplazo en línea del catalizador. No es necesario detener la unidad para cambiar el catalizador empleado ni aumentar las temperaturas de reacción a lo largo del ciclo para compensar la desactivación. Además, el hecho de trabajar con condiciones operativas constantes permite obtener rendimientos y calidades de productos constantes a lo largo del ciclo. Asimismo, puesto que el catalizador se mantiene en agitación por un reciclado importante de líquido, la pérdida de carga en el reactor es baja y constante.

35 Las condiciones de la etapa a) de hidrocraqueo de la carga en presencia de hidrógeno son habitualmente condiciones convencionales de hidrocraqueo en lecho burbujeante de una fracción hidrocarbonada líquida. Ventajosamente se lleva a cabo bajo una presión parcial de hidrógeno de 5 a 35 MPa, a menudo de 8 a 25 MPa y por lo general de 12 a 20 MPa a una temperatura de 330 a 500 °C y a menudo de 350 a 450 °C. La velocidad espacial horaria (VEH) y la presión parcial de hidrógeno son factores importantes que se seleccionan en función de las características del producto a tratar y de la conversión deseada. La VEH, definida como el caudal volumétrico de la carga dividida por el volumen total del reactor, se sitúa generalmente en un intervalo que oscila de 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹, preferentemente 0,1⁻¹ a 2 h⁻¹ y más preferentemente de 0,2 h⁻¹ a 1 h⁻¹. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga es habitualmente de 50 a 5.000 Nm³/m³ (metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida) y con frecuencia de 100 a 1.000 Nm³/m³ y preferentemente de 200 a 500 Nm³/m³.

45 Se puede utilizar un catalizador granular convencional de hidrocraqueo que comprende, sobre un soporte amorfo, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante. Este catalizador puede ser un catalizador que comprende metales del grupo VIII, por ejemplo níquel y/o cobalto por lo general en combinación con al menos un metal del grupo VIB, por ejemplo molibdeno y/o tungsteno. Se puede emplear por ejemplo un catalizador que comprende 0,5 a 10 % en peso de níquel y preferentemente 1 a 5 % en peso de níquel (expresado como óxido de níquel NiO) y 1 a 30 % en peso de molibdeno, preferentemente 5 a 20 % en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno MoO₃) sobre un soporte mineral amorfo. Este soporte se seleccionará por ejemplo entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte también puede contener otros compuestos y, por ejemplo, óxidos seleccionados entre el grupo formado por óxido de boro, circonio, óxido de titanio y anhídrido fosfórico. Con frecuencia se utiliza un soporte de alúmina y muy a menudo un soporte de alúmina dopada con fósforo y opcionalmente boro. Cuando el anhídrido fosfórico P₂O₅ está presente, su concentración es habitualmente inferior a 20 % en peso y generalmente inferior a 10 % en peso. La concentración de trióxido de boro B₂O₃ es habitualmente de 0 a 10 % en peso. La alúmina utilizada es habitualmente una alúmina gamma o eta. Este catalizador está por lo general en forma de extruidos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VI y VIII es a menudo de 5 a 40 % en peso y en general de 7 a 30 % en peso y la relación en peso expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VI con metal (o metales) del grupo VIII es en general de 20 a 1 y con frecuencia de 10 a 2.

65 El catalizador empleado se reemplaza en parte con un catalizador reciente, generalmente, por retirada en la parte inferior del reactor e introducción en la parte superior del reactor del catalizador reciente o nuevo en un intervalo de tiempo regular, es decir, por ejemplo, por aspiración o de manera cuasi continua. También se puede introducir el

5 catalizador a través de la parte inferior y retirarlo por la parte superior del reactor. Por ejemplo, se puede introducir un catalizador reciente todos los días. La tasa de reemplazo del catalizador utilizado con el catalizador reciente puede ser por ejemplo de aproximadamente 0,05 kilogramos a aproximadamente 10 kilogramos por metro cúbico de carga. Esta retirada y este reemplazo se efectúan utilizando dispositivos que permiten el funcionamiento continuo de esta etapa de hidrocrackeo. La unidad consta habitualmente de una bomba de recirculación que permite el mantenimiento del catalizador en lecho burbujeante por reciclado continuo de al menos una parte del líquido retirado del cabezal del reactor y reinyectado en la parte inferior del reactor. También es posible enviar el catalizador utilizado retirado del reactor a una zona de regeneración en la que se elimina el carbono y el azufre que contiene antes de su reinyección en la etapa a) de hidrocrackeo.

10 Con frecuencia la etapa a) de hidrocrackeo se aplica bajo las condiciones del procedimiento H-OIL® como se describe por ejemplo en el documento US6270654.

15 El hidrocrackeo puede tener lugar en un reactor o en varios reactores (normalmente dos) dispuestos en serie. El uso de al menos dos reactores en lecho burbujeante en serie permite obtener productos de mejor calidad y con un mejor rendimiento, limitando así las necesidades de energía y de hidrógeno en los post-tratamientos posibles. Además, el hidrocrackeo en dos reactores permite tener una operabilidad mejorada en la flexibilidad de las condiciones operativas y del sistema catalítico. En general, la temperatura del segundo reactor es preferentemente al menos 5 °C más elevada que la del primer reactor en lecho burbujeante. La presión del segundo reactor es de 0,1 a 1 MPa menor que para el primer reactor para permitir el flujo de al menos una parte del efluente resultante de la primera etapa sin que sea necesario un bombeo. Las diferentes condiciones operativas en términos de temperatura en los dos reactores de hidrocrackeo se seleccionan para poder controlar la hidrogenación y la conversión de la carga en los productos deseados en cada reactor. Opcionalmente, el efluente obtenido al final del primer reactor de hidrocrackeo se somete a una separación de la fracción ligera y al menos una parte, preferentemente la totalidad, del efluente residual se trata en el segundo reactor de hidrocrackeo.

20 Esta separación puede realizarse en un separador interetapas como se describe en la patente US 6270654 y permite en particular evitar un hidrocrackeo demasiado excesivo de la fracción ligera en el segundo reactor de hidrocrackeo.

25 También es posible transferir la totalidad o parte del catalizador empleado retirado del primer reactor de hidrocrackeo, que se lleva a cabo a una temperatura más baja, directamente en el segundo reactor de hidrocrackeo, que se lleva a cabo a una temperatura más elevada o transferir en su totalidad o en parte el catalizador empleado retirado del segundo reactor de hidrocrackeo directamente al primer reactor de hidrocrackeo. Este sistema de cascada se describe en la patente US4816841.

30 La etapa de hidrocrackeo se puede hacer también en al menos un reactor que funciona en modo de lecho híbrido, es decir, que funciona en lecho burbujeante con un catalizador soportado combinado con un catalizador disperso constituido de partículas muy finas que forman una suspensión con la carga a tratar.

35 Un lecho híbrido consta de dos poblaciones de catalizador, una población de catalizador de tipo lecho burbujeante a la que se añade una población de catalizador de tipo "disperso". El término "disperso" designa una implementación del reactor en la que el catalizador está en forma de partículas muy finas, es decir, generalmente un tamaño comprendido entre 1 nanómetro (10^{-9} m) y 150 micrómetros, más preferentemente entre 0,1 y 100 micrómetros, e incluso más preferentemente entre 10 y 80 micrones.

40 En una primera variante, la etapa de hidrocrackeo puede constar de un primer reactor de tipo lecho burbujeante seguido de un segundo reactor de tipo lecho híbrido (es decir, de tipo lecho burbujeante con inyección de catalizador de tipo "disperso").

45 En una segunda variante, la etapa de hidrocrackeo puede constar de un primer reactor de tipo lecho híbrido seguido de un segundo reactor de tipo híbrido.

50 En una tercera variante, la etapa de hidrocrackeo puede constar de un único reactor de tipo lecho híbrido.

55 El catalizador "disperso" utilizado en el reactor en lecho híbrido puede ser un catalizador de sulfuro que contiene preferentemente al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Estos catalizadores son generalmente monometálicos o bimetálicos (combinando por ejemplo un elemento del grupo VIII B no noble (Co, Ni, Fe) y un elemento del grupo VIB (Mo, W). Los catalizadores utilizados pueden ser polvos sólidos heterogéneos (tales como minerales naturales, sulfato de hierro, etc...), catalizadores dispersos resultantes de precursores solubles en agua, tales como ácido fosfomolibdico, molibdato de amonio o una mezcla de óxido Mo o Ni con amoniaco acuoso. Preferentemente, los catalizadores utilizados son resultado de precursores solubles en una fase orgánica (catalizadores solubles en aceite).

60 Los precursores son generalmente compuestos organometálicos tales como naftenatos de Mo, Co, Fe, o Ni, u octoatos de Mo, o compuestos multi-carbonilo de estos metales, por ejemplo 2-etil hexanoatos de Mo o Ni,

acetilacetatos de Mo o Ni, sales de ácidos grasos C7-C12 de Mo o W, etc. Pueden ser utilizados en presencia de un agente tensioactivo para mejorar la dispersión de los metales cuando el catalizador es bimetálico. Los catalizadores se encuentran en forma de partículas dispersas, coloidales o no según la naturaleza del catalizador. Tales precursores y catalizadores utilizados en el procedimiento según la invención se describen ampliamente en la literatura.

En general, los catalizadores se preparan antes de ser inyectados en la carga. El procedimiento de preparación está adaptado en función del estado en el que se encuentra el precursor y su naturaleza. En todos los casos, el precursor se sulfura (*ex situ* o *in situ*) para formar el catalizador disperso en la carga.

Para el caso de los catalizadores denominados solubles en aceite, el precursor se mezcla ventajosamente con una carga carbonada (que puede ser una parte de la carga a tratar, una carga externa, una fracción reciclada...), la mezcla se sulfura después mediante la adición de un compuesto de azufre (hidrógeno sulfurado preferido u opcionalmente un sulfuro orgánico, tal como DMDS en presencia de hidrógeno) y se calienta. Las preparaciones de estos catalizadores se describen en la literatura. Las partículas de los catalizadores "dispersos" tales como las definidas anteriormente (polvos de compuestos minerales metálicos o resultantes de precursores solubles en agua o en aceite) tienen un tamaño en general comprendido entre 1 nanómetro a 150 micrómetros, más preferentemente 0,1 y 100 micrómetros, e incluso más preferentemente entre 10 y 80 micrones. El contenido de compuestos catalíticos (expresado como porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o del grupo VIB) se comprende entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso.

Los aditivos pueden ser añadidos durante la preparación del catalizador o al catalizador "disperso" antes de que se inyecte en el reactor. Estos aditivos se describen en la literatura.

Los aditivos sólidos preferidos son óxidos minerales tales como alúmina, sílice, óxidos mixtos Al/Si, catalizadores empleados soportados (por ejemplo, en alúmina y/o sílice) que contienen al menos un elemento del grupo VIII (tal como Ni, Co) y/o al menos un elemento del grupo VIB (tal como Mo, W). Se citará, por ejemplo, los catalizadores descritos en la solicitud US2008/177124. Los sólidos carbonados con un bajo contenido de hidrógeno (por ejemplo, 4 % de hidrógeno) tales como coque o carbón activo triturado, opcionalmente pretratados, también pueden ser utilizados. También se pueden utilizar mezclas de tales aditivos. El tamaño de las partículas de aditivo es generalmente comprendido entre 10 y 750 micrones, más preferentemente entre 100 y 600 micrones. El posible contenido de aditivo sólido presente en la entrada de la zona de reacción del procedimiento de hidrocrqueo "disperso" se comprende entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 1 y 3 % en peso, y el contenido de componentes catalíticos (expresado como porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o del grupo VIB) se comprende entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso.

El reactor o reactores en lecho híbrido utilizados en la zona de hidrocrqueo están constituidos por lo tanto por dos poblaciones de catalizadores, una primera población que utiliza catalizadores soportados en forma de extruidos cuyo diámetro se comprende ventajosamente entre 0,8 y 1,2 mm, generalmente igual a 0,9 mm o 1,1 mm y una segunda población de catalizador de tipo "disperso" mencionado más arriba.

La fluidización de las partículas de los catalizadores en el lecho burbujeante está permitida por el uso de una bomba de ebullición que permite un reciclado de líquido, generalmente en el interior del reactor. El caudal de líquido reciclado por la bomba de ebullición se ajusta de modo que las partículas de los catalizadores soportados se fluidizan pero no transportan, de modo que estas partículas permanecen en el reactor en lecho burbujeante (excepto de finos de catalizadores que pueden ser formados por desgaste y arrastrados con el líquido, ya que estos finos son pequeños). En el caso de un lecho híbrido, el catalizador de tipo "disperso" también es conducido con el líquido ya que el catalizador de tipo "disperso" está constituido por partículas de tamaño muy pequeño.

50 Etapa b): Separación del efluente de hidrocrqueo

El efluente obtenido al final de la etapa a) de hidrocrqueo se somete al menos a una etapa de separación, opcionalmente complementada con otras etapas de separación adicionales, que permite separar al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases de carburante y una fracción pesada que contiene compuestos que hierven a al menos 350 °C.

La etapa de separación puede aplicarse ventajosamente por cualquier método conocido por los expertos en la materia tal como por ejemplo la combinación de uno o más separadores de alta y/o baja presión, y/o etapas de destilación y/o separación a alta y/o baja presión. Preferentemente, la etapa de separación b) permite obtener una fase gaseosa, al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel, una fracción de destilado al vacío y una fracción de residuo al vacío y/o una fracción de residuo atmosférico.

La separación se puede efectuar en una sección de fraccionamiento que puede comprender inicialmente un separador a alta presión y alta temperatura (APAT), y opcionalmente un separador a alta presión y baja temperatura (APBT), y/o una destilación atmosférica y/o una destilación al vacío. El efluente obtenido al final de la etapa a) se separa (generalmente en un separador APAT) en una fracción ligera y una fracción pesada que contiene

principalmente compuestos que hierven a al menos 350 °C. El punto de corte de la separación se sitúa ventajosamente entre 200 y 400 °C.

5 En una variante del procedimiento de la invención, durante la etapa b), el efluente resultante del hidro craqueo también puede someterse a una sucesión de flash que comprende al menos una cámara a alta presión y alta temperatura (APAT) y una cámara a baja presión y alta temperatura (BPAT) para separar una fracción pesada que se envía a una etapa de separación con vapor que permite eliminar de dicha fracción pesada al menos una fracción ligera rica en sulfuro de hidrógeno. La fracción pesada recuperada en el fondo de la columna de separación contiene compuestos que hierven a al menos 350 °C, pero también destilados atmosféricos. Según el procedimiento de la invención, dicha fracción pesada separada de la fracción ligera rica en sulfuro de hidrógeno se envía a la etapa de maduración c) y luego a la etapa de separación de sedimentos d).

15 En una variante, al menos una parte de la fracción denominada pesada resultante de la etapa b) se fracciona por destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel y una fracción de residuo atmosférico. Al menos una parte de la fracción de residuo atmosférico puede ser enviada a la etapa de maduración c) y luego a la etapa de separación de sedimentos d).

20 El residuo atmosférico puede también al menos en parte ser fraccionado por destilación al vacío en una fracción de destilado al vacío que contiene gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío. Dicha fracción de residuo al vacío se envía preferentemente al menos en parte a la etapa de maduración c) y luego a la etapa de separación de sedimentos d).

25 Al menos una parte del destilado al vacío y/o de residuo al vacío también se puede reciclar en la etapa de hidro craqueo a).

30 Independientemente del método de separación aplicado, la fracción o fracciones ligeras obtenidas puede (pueden) someterse a otras etapas de separación, opcionalmente en presencia de la fracción ligera resultante del separador interetapa entre los dos reactores de hidro craqueo. Ventajosamente, se somete (someten) a una destilación atmosférica que permite obtener una fracción gaseosa, al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel y una fracción de destilado al vacío.

35 Una parte del destilado atmosférico y/o destilado al vacío resultante de la etapa de separación b) puede constituir una parte de un fueloil como fluidificante. Estos cortes pueden también constituir combustibles marinos con una baja viscosidad (MGO o MGO, *Marine Diesel Oil* o *Marine Gas Oil* según las terminologías anglosajonas). Otra parte del destilado al vacío puede aún valorizarse por hidro craqueo y/o por craqueo catalítico en lecho fluidizado.

40 Las fracciones gaseosas resultantes de la etapa de separación se someten preferentemente a un tratamiento de purificación para recuperar hidrógeno y reciclarlo en los reactores de hidro craqueo (etapa a)).

45 La valorización de los diferentes cortes de bases de carburante (GPL, nafta, queroseno, diésel y/o gasóleo al vacío) obtenidas en la presente invención es bien conocida por los expertos en la materia. Los productos obtenidos se pueden integrar en los tanques de carburante (también llamados "mezclas" de carburantes según la terminología Inglés) o someterse a etapas de refinado adicionales. La fracción o fracciones de nafta, queroseno, gasóleo y gasóleo al vacío pueden someterse a uno o más tratamientos (hidrotratamiento, hidro craqueo, alquilación, isomerización, reformado catalítico, craqueo catalítico o térmico o de otro tipo) para llevarlos a las especificaciones requeridas (contenido de azufre, punto de humo, octano, cetano, etc...) por separado o en una mezcla.

50 Ventajosamente, el destilado al vacío que sale del lecho burbujeante tras la separación puede experimentar un hidrotratamiento. Este destilado al vacío hidrotratado puede ser utilizado como fluidificante en la mezcla de fueloil que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso o valorizarse directamente como fueloil que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,1 % en peso.

55 Una parte del residuo atmosférico, del destilado al vacío y/o del residuo al vacío puede someterse a otras etapas de refinado adicional, tales como hidrotratamiento, hidro craqueo o craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Etapa c): Maduración de los sedimentos

60 La fracción pesada obtenida al final de la etapa b) de separación contiene sedimentos orgánicos resultantes de las condiciones de hidro craqueo y residuos de catalizadores. Una parte de los sedimentos se constituye de asfaltenos precipitados en las condiciones de hidro craqueo y se analizan como sedimentos existentes (IP375).

65 En función de las condiciones de hidro craqueo, el contenido de sedimentos en la fracción pesada varía. Desde un punto de vista analítico, se distingue sedimentos existentes (IP375) y sedimentos tras un envejecimiento (IP390) que incluyen sedimentos potenciales. No obstante, las condiciones de hidro craqueo exhaustivas, es decir, cuando la tasa

de conversión es por ejemplo superior a 30, 40 o 50 % en función de la carga, provocan la formación de sedimentos existentes y sedimentos potenciales.

Para obtener un fueloil o una base de fueloil con un contenido reducido de sedimentos, en particular un combustible para uso marítimo o una base de combustible para uso marítimo que responde a las recomendaciones de un contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) inferior o igual a 0,1 %, el procedimiento según la invención comprende una etapa de maduración que permite mejorar la eficacia de separación de los sedimentos y así obtener fueloil o bases de fueloil estable, es decir, un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior o igual a 0,1 % en peso.

La etapa de maduración según la invención permite formar el conjunto de sedimentos existentes y potenciales (convirtiendo los sedimentos potenciales en sedimentos existentes) a fin de separarlos más eficazmente y por lo tanto respetar el contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) de 0,1 % en peso máximo.

La etapa de maduración según la invención se aplica ventajosamente durante un tiempo de residencia comprendido entre 1 y 1.500 minutos, preferentemente entre 25 y 300 minutos, más preferentemente entre 60 y 240 minutos, con una temperatura entre 50 y 350 °C, preferentemente entre 75 y 300 °C y más preferentemente entre 100 y 250 °C, una presión ventajosamente inferior a 20 MPa, preferentemente inferior a 10 MPa, más preferentemente inferior a 3 MPa, e incluso más preferentemente inferior a 1,5 MPa.

La etapa de maduración se puede realizar utilizando un intercambiador o un horno de calentamiento seguido de uno o varios condensadores en serie o en paralelo tales como una cámara horizontal o vertical, opcionalmente con una función de decantación para eliminar una parte de los sólidos más pesados, y/o un reactor de pistón. Un depósito en agitación y calentado también puede ser utilizado, y puede estar provisto de una retirada en el fondo para eliminar una parte de los sólidos más pesados.

Ventajosamente, la etapa c) de maduración de la fracción pesada resultante de la etapa b) se realiza en presencia de un gas inerte y/o un gas oxidante.

La etapa c) de maduración se realiza en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, o en presencia de un gas oxidante tal como oxígeno o en presencia de una mezcla que contiene un gas inerte y un gas oxidante tal como aire o aire empobrecido con nitrógeno. La implementación de un gas oxidante permite acelerar el procedimiento de maduración.

En el caso de que la etapa de maduración se realice en presencia de un gas inerte y/u oxidante, dicho gas se mezcla con la fracción pesada resultante de la etapa b) antes de la etapa de maduración seguido de la separación de este gas tras la maduración con el fin de obtener una fracción líquida a la salida de la etapa c) de maduración. Tal aplicación de gas/líquido puede por ejemplo realizarse en una columna de burbujas. Según otra implementación, el gas inerte y/u oxidante también se puede introducir durante la etapa d) de maduración, por ejemplo por medio de un burbujeo (inyección de gas por la parte inferior) en un depósito en agitación que permite favorecer el contacto gas/líquido.

Al final de la etapa c) de maduración, se obtiene al menos una fracción hidrocarbonada con un contenido enriquecido de sedimentos existentes que se envía a la etapa d) de separación de sedimentos.

Etapa d): Separación de sedimentos

El procedimiento según la invención comprende además una etapa d) de separación de los sedimentos y residuos de catalizadores.

La fracción pesada obtenida al final de la etapa c) de maduración contiene sedimentos orgánicos de tipo asfaltenos precipitados resultantes de las condiciones de hidrocrackeo y maduración. Esta fracción pesada también puede contener finos de catalizadores resultantes del desgaste de los catalizadores de tipo extruidos en la aplicación del reactor de hidrocrackeo. Esta fracción pesada puede contener opcionalmente residuos de catalizador "dispersos" en el caso de la implementación de un reactor híbrido.

De este modo, al menos una parte de la fracción pesada resultante de la etapa c) de maduración se somete a una separación de los sedimentos y residuos de catalizadores, por medio de al menos un medio de separación física seleccionado entre un filtro, una membrana de separación, un lecho de sólidos de filtración de tipo orgánico o inorgánico, una precipitación electrostática, un sistema de centrifugación, decantación, una retirada por medio de un tornillo sin fin. Una combinación, en serie y/o en paralelo, de varios medios de separación del mismo tipo o de tipo diferente se puede utilizar durante esta etapa d) de separación de sedimentos y residuos de catalizadores. Una de estas técnicas de separación sólido-líquido puede requerir el uso periódico de una fracción ligera de aclarado, resultante del procedimiento o no, que permite por ejemplo la limpieza de un filtro y la evacuación de los sedimentos.

La fracción pesada resultante de la etapa d) con un contenido reducido de sedimentos puede servir ventajosamente como base de fueloil o como fueloil, en particular como base de combustible para uso marítimo o como combustible para uso marítimo, que tiene un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior a 0, 1 % en peso. Ventajosamente, dicha fracción pesada se mezcla con una o más bases fluidificantes seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, un queroseno, gasóleo, destilado al vacío y/o un aceite decantado.

Etapa e) opcional: etapa opcional de separación

El efluente obtenido al final de la etapa d) de separación de sedimentos puede someterse a una etapa de separación opcional que permite separar al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases de carburante y una fracción pesada que contiene principalmente compuestos que hierven a al menos 350 °C.

Esta etapa de separación puede aplicarse ventajosamente por cualquier método conocido por los expertos en la materia tal como por ejemplo la combinación de uno o más separadores de alta y/o baja presión, y/o etapas de destilación y/o separación a alta y/o baja presión. Esta etapa opcional e) de separación es similar a la etapa b) de separación y no se describirá más.

Preferentemente, esta etapa de separación permite obtener al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel, una fracción de destilado al vacío y una fracción de residuo al vacío y/o una fracción de residuo atmosférico.

Una parte del residuo atmosférico y/o del residuo al vacío también se puede reciclar en la etapa de hidrocrqueo a).

Etapa f): Etapa opcional de hidrotratamiento

El contenido de azufre de la fracción pesada resultante de la etapa d) o e) cuando esta última se aplica, y que contiene predominantemente compuestos que hierven a al menos 350 °C, es una función de las condiciones operativas de la etapa de hidrocrqueo, pero también del contenido de azufre de la carga de origen.

Así, para las cargas con un bajo contenido de azufre, por lo general inferior a 1,5 % de peso, es posible obtener directamente una fracción pesada con menos de 0,5 % en peso de azufre como se requiere para los buques sin tratamiento de humos y que funciona fuera de ZCES para el 2020-2025.

Para las cargas con más azufre, cuyo contenido de azufre es generalmente superior a 1,5 % en peso, el contenido de azufre de la fracción pesada puede exceder 0,5 % en peso. En tal caso, una etapa f) de hidrotratamiento en lecho fijo se hace necesaria en caso de que el refinador desee disminuir el contenido de azufre, especialmente para una base de combustible para uso marítimo o combustible para uso marítimo destinado a quemarse en un buque sin tratamiento de humos.

La etapa f) de hidrotratamiento en lecho fijo se aplica en una parte al menos de la fracción pesada al final de la etapa d) o e) cuando la etapa e) se aplica. La fracción pesada resultante de la etapa f) puede servir ventajosamente como base de fueloil o como fueloil, en particular como base de combustible para uso marítimo o como combustible para uso marítimo, que tiene un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior a 0,1 % en peso. Ventajosamente, dicha fracción pesada se mezcla con una o más bases fluidificantes seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, un queroseno, gasóleo, un destilado al vacío y/o un aceite decantado.

La fracción pesada resultante de la etapa de separación de sedimentos d) o e) cuando la etapa e) se aplica es enviada a la etapa f) de hidrotratamiento que comprende una o más zonas de hidrotratamiento en lechos fijos. El envío a un lecho fijo de una fracción pesada carente de sedimentos constituye una ventaja de la presente invención, ya que el lecho fijo estará menos sujeto al taponado y al aumento de la pérdida de carga.

Se entiende por hidrotratamiento (HDT), en particular reacciones de hidrodesulfuración (HDS), reacciones de hidrogenación, hidroxigenación, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesalquilación, hidrocrqueo, hidrodesasfaltado, reducción de carbono Conradson.

Tal procedimiento de hidrotratamiento de cortes pesados es ampliamente conocido y puede ser similar al procedimiento conocido con el nombre HYVAHL-F™ descrito en la patente US5417846.

El experto en la materia puede entender con facilidad que en la etapa de hidrodesmetalación, se efectúa principalmente reacciones de hidrodesmetalación pero paralelamente también una parte de las reacciones de hidrodesulfuración. Del mismo modo, en la etapa de hidrodesulfuración, se efectúa principalmente reacciones de hidrodesulfuración pero paralelamente también una parte de reacciones de hidrodesmetalación.

Según una variante, una co-carga se puede introducir con la fracción pesada en la etapa de hidrotratamiento f). Esta co-carga puede seleccionarse entre los residuos atmosféricos, los residuos al vacío resultantes de la destilación directa, aceites desasfaltados, extractos aromáticos resultantes de cadenas productivas de bases para lubricantes, fracciones hidrocarbonadas o una mezcla de fracciones hidrocarbonadas que se pueden seleccionar entre los productos resultantes de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado: un aceite de corte ligero (ACL), un aceite de corte pesado (ACP), un aceite decantado, o que pueden derivarse de la destilación, fracciones de gasóleo, en particular las obtenidas por destilación atmosférica o al vacío, como por ejemplo gasóleo al vacío.

La etapa de hidrotratamiento puede aplicarse ventajosamente a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C, preferentemente 350 °C a 420 °C y a una presión parcial de hidrógeno comprendida ventajosamente entre 2 MPa y 25 MPa, preferentemente entre 10 y 20 MPa, una velocidad espacial horaria global (VEH) que se sitúa en un intervalo que oscila de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹ y preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹, una cantidad de hidrógeno mezclada con la carga habitualmente de 100 a 5.000 Nm³/m³ (metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida), por lo general de 200 a 2.000 Nm³/m³ y preferentemente de 300 a 1.500 Nm³/m³.

Habitualmente, la etapa de hidrotratamiento se efectúa industrialmente en uno o más reactores con corriente descendente de líquido. La temperatura de hidrotratamiento se ajusta generalmente en función del nivel deseado de hidrotratamiento.

Los catalizadores de hidrotratamiento utilizados son preferentemente catalizadores conocidos y son generalmente catalizadores granulares que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante. Estos catalizadores son ventajosamente catalizadores que comprenden al menos un metal del grupo VIII, seleccionado generalmente entre el grupo formado por níquel y/o cobalto, y/o al menos un metal del grupo VIB, preferentemente molibdeno y/o tungsteno. Se empleará por ejemplo un catalizador que comprende 0,5 a 10 % en peso de níquel y preferentemente 1 a 5 % en peso de níquel (expresado como óxido de níquel NiO) y 1 al 30 % en peso de molibdeno, preferentemente 5 a 20 % en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno MoO₃) sobre un soporte mineral. Este soporte se seleccionará por ejemplo entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Ventajosamente, este soporte contiene otros compuestos dopantes, en particular óxidos seleccionados entre el grupo formado por óxido de boro, circonio, cerina, óxido de titanio y anhídrido fosfórico y una mezcla de estos óxidos. Se utiliza con frecuencia un soporte de alúmina y muy a menudo un soporte de alúmina dopada con fósforo y opcionalmente boro. La concentración de anhídrido fosfórico P₂O₅ se comprende habitualmente entre 0 o 0,1 % y 10 % en peso. La concentración de trióxido de boro B₂O₅ se comprende habitualmente entre 0 o 0,1 % y 10 % en peso. La alúmina utilizada es habitualmente una alúmina α o η . Este catalizador está con frecuencia en forma de extruidos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII es a menudo de 5 a 40 % en peso y en general de 7 a 30 % en peso y la relación en peso expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VIB con metal (o metales) del grupo VIII es en general de 20 a 1 y con frecuencia de 10 a 2.

En el caso de una etapa de hidrotratamiento que incluye una etapa de hidrodeshidrogenación (HDM), y luego una etapa de hidrodeshidrosulfuración (HDS), se utiliza por lo general catalizadores específicos adaptados a cada etapa.

Los catalizadores utilizados en la etapa de hidrodeshidrogenación (HDM) se indican por ejemplo en las patentes EP113297, EP113284, US5221656, US5827421, US7119045, US5622616 y US5089463. Se utiliza preferentemente catalizadores de hidrodeshidrogenación (HDM) en los reactores permutables. Los catalizadores utilizados en la etapa de hidrodeshidrosulfuración (HDS) se indican por ejemplo en las patentes EP113297, EP113284, US6589908, US4818743 o US6332976. También se puede utilizar un catalizador mixto que es activo en la hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración tanto para la sección de hidrodeshidrogenación (HDM) como para la sección de hidrodeshidrosulfuración (HDS), como se describe en la patente FR2940143.

Antes de la inyección de la carga, los catalizadores utilizados en el procedimiento según la presente invención se someten preferentemente a un tratamiento de sulfuración *in situ* o *ex situ*.

Etapa g): Etapa opcional de separación del efluente de hidrotratamiento

La etapa g) opcional de separación puede aplicarse ventajosamente por cualquier método conocido por los expertos en la materia tal como por ejemplo la combinación de uno o más separadores de alta y/o baja presión, y/o etapas de destilación y/o separación a alta y/o baja presión. Esta etapa opcional g) de separación es similar a la etapa b) de separación y no se describirá más.

En una variante aplicada de la invención, el efluente obtenido en la etapa f) puede al menos parcialmente, y a menudo por completo, enviarse a una etapa de separación g) que comprende una destilación atmosférica y/o una destilación al vacío. El efluente de la etapa de hidrotratamiento se fracciona por destilación atmosférica en una fracción gaseosa, al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene bases de carburante (nafta, queroseno y/o diésel) y una fracción de residuo atmosférico. Al menos una parte del residuo atmosférico se puede fraccionar por destilación al vacío en una fracción de destilado al vacío que contiene gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío.

La fracción de residuo al vacío y/o la fracción de destilado al vacío y/o la fracción de residuo atmosférico pueden constituir en parte al menos las bases de fueloil con un bajo contenido de azufre que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso y un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior o igual a 0,1 %. La fracción de destilado al vacío puede constituir una base de fueloil que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,1 % en peso.

Una parte del residuo al vacío y/o del residuo atmosférico también puede reciclarse en la etapa de hidrocraqueo a).

Fluxado

Para obtener un fueloil, las fracciones pesadas resultantes de las etapas d) y/o e) y/o f) y/o g) se pueden mezclar con uno o más fluidificantes seleccionados entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, queroseno, gasóleo, un destilado al vacío y/o un aceite decantado. Preferentemente, se utilizará queroseno, gasóleo y/o destilado al vacío producido en el procedimiento de la invención. Ventajosamente, se utilizará queroseno, gasóleo y/o destilado al vacío obtenido en las etapas de separación b) o g) del procedimiento.

Descripción detallada de la figura 1

La figura 1 representa un ejemplo de implementación según la invención sin limitar su alcance.

En la figura 1, la carga (10), precalentada en el recinto (92), mezclada con hidrógeno reciclado (14) e hidrógeno suplementario (90) precalentado en el recinto (91), se introduce por el conducto (96) en la etapa de hidrocraqueo en la parte inferior del primer reactor (98) en lecho burbujeante que funciona con corriente ascendente de líquido y gas y que contiene al menos un catalizador de hidrocraqueo de tipo soportado. Ventajosamente, una co-carga (94) puede introducirse. Ventajosamente, el primer reactor en lecho burbujeante funciona en modo híbrido, el catalizador de tipo "disperso" se introduce entonces por el conducto (100) aguas arriba del primer reactor de hidrocraqueo (98).

Ventajosamente, el efluente convertido (104) resultante del reactor (98) puede someterse a una separación de la fracción ligera (106) en un separador interetapa (108). La totalidad o parte del efluente resultante (110) del separador interetapa (108) se mezcla ventajosamente con hidrógeno adicional (157), si es necesario antes precalentado (no representado).

A continuación, esta mezcla se inyecta por el conducto (112) en un segundo reactor de hidrocraqueo (102) también en lecho burbujeante que funciona con corriente ascendente de líquido y gas que contiene al menos un catalizador de hidrocraqueo de tipo soportado. Ventajosamente, el segundo reactor en lecho burbujeante funciona en modo híbrido, el catalizador de tipo "disperso" se inyecta aguas arriba del primer reactor (98) en el caso de dos reactores híbridos en serie, o el catalizador de tipo "disperso" se inyecta aguas arriba del segundo reactor (102) por un conducto no representado en el caso de un primer reactor en lecho burbujeante seguido de un segundo reactor híbrido.

Las condiciones operativas, particularmente la temperatura, en este reactor se seleccionan para conseguir el nivel de conversión deseado, como se ha descrito previamente.

El efluente de los reactores de hidrocraqueo se envía por la línea (134) en un separador de alta presión y alta temperatura (APAT) (136) a partir del cual se recupera una fracción gaseosa (138) y una fracción pesada (140). La fracción gaseosa (138) se envía generalmente a través de un intercambiador (no representado) o una torre de refrigeración (142) para la refrigeración de un separador de alta presión y baja temperatura (APBT) (144) a partir del cual se recupera una fracción gaseosa (146) que contiene los gases (H₂, H₂S, NH₃, hidrocarburos C₁-C₄...) y una fracción líquida (148).

La fracción gaseosa (146) del separador de alta presión y baja temperatura (APBT) (144) se puede tratar en una unidad de purificación de hidrógeno (150) a partir de la cual se recupera hidrógeno (152) para reciclarlo a través del compresor (154) y la línea (156) y/o la línea (157) a la sección de hidrocraqueo. Los gases que contienen compuestos de nitrógeno y azufre no deseados se evacúan de la instalación (flujo (158) que puede representar múltiples flujos, en particular un flujo rico en H₂S y una o más purgas que contienen hidrocarburos ligeros. La fracción líquida (148) del separador de alta presión y baja temperatura (APBT) (144) se expande de manera ventajosa en el dispositivo (160) para enviarse al sistema de fraccionamiento (172).

La fracción pesada (140) resultante de la separación de alta presión y alta temperatura (APAT) (136) se expande ventajosamente en el dispositivo (174) y se envía al sistema de fraccionamiento (172). Opcionalmente, un separador de media presión (no representado) tras el regulador de la presión (174) se puede instalar para recuperar una fase de vapor que se envía a la unidad de purificación (150) y/o a una unidad de purificación de media presión dedicada (no representada), y una fase líquida que se lleva a la sección de fraccionamiento (172).

Las fracciones (148) y (140) pueden enviarse en conjunto, tras la expansión, al sistema (172). El sistema de fraccionamiento (172) comprende un sistema de destilación atmosférica para producir un efluente gaseoso (176), al menos una fracción denominada ligera (178) que contiene, en particular, nafta, queroseno y diésel, y una fracción de residuo atmosférico (180). La totalidad o parte de la fracción de residuo atmosférico (180) puede enviarse a una columna de destilación al vacío (184) para recuperar una fracción que contiene el residuo al vacío (186) y una fracción de destilado al vacío (188) que contiene gasóleo al vacío.

La fracción de residuo atmosférico (182) y/o la fracción de residuo al vacío (186) se someten a una etapa de maduración y separación de sedimentos y residuos de catalizadores con vista a constituir bases de fueloil buscadas.

Una fracción de tipo residuo atmosférico (182) se precalienta opcionalmente en un horno o un intercambiador (205) a fin de alcanzar la temperatura necesaria para la maduración (conversión de sedimentos potenciales en sedimentos existentes) que tiene lugar en el condensador (207). El condensador (207) tiene como función asegurar un tiempo de residencia necesario para la maduración, por lo que puede ser una cámara horizontal o vertical, un depósito de compensación, un depósito de agitación o un reactor de pistón. La función de calefacción se puede integrar en el condensador en el caso de que un depósito de agitación se caliente en un modo de realización no representada. El condensador (207) puede también permitir una decantación para evacuar una parte de los sólidos (208).

El flujo (209) resultante de la maduración se somete entonces a una separación sólido-líquido (191) a fin de obtener una fracción (212) con un contenido reducido de sedimentos y una fracción (211) rica en sedimentos. Del mismo modo, una fracción de tipo residuo al vacío (186) se precalienta opcionalmente en un horno o un intercambiador (213) a fin de alcanzar la temperatura necesaria para la maduración que tiene lugar en el condensador (215). El condensador (215) tiene como función asegurar un tiempo de residencia necesario para la maduración, por lo que puede ser una cámara horizontal o vertical, un depósito de compensación, un depósito de agitación o un reactor de pistón. La función de calefacción se puede integrar en el condensador en el caso de que un depósito de agitación se caliente en un modo de realización no representada.

El condensador (215) puede también permitir una decantación para evacuar una parte de los sólidos (216). El flujo (217) resultante de la maduración se somete entonces a una separación sólido-líquido (192) a fin de obtener una fracción (219) con un contenido reducido de sedimentos y una fracción (218) rica en sedimentos.

Según un modo no representado, los dispositivos de maduración (207) y (215) pueden llevarse a cabo en presencia de un gas, especialmente un gas inerte u oxidante, o una mezcla de gas inerte y gas oxidante. En caso de aplicar gas durante la maduración, un dispositivo no representado permitirá separar el gas del líquido. Según un modo no representado, también es posible efectuar una etapa de maduración y separación de los sedimentos y residuos de catalizadores en una fracción pesada resultante de la etapa de separación del efluente resultante del hidrocrqueo, por ejemplo, en un corte pesado resultante de un separador, por ejemplo en el flujo (140) antes o después de la expansión (174). Un modo ventajoso no representado puede consistir en llevar a cabo la etapa de maduración y separación de sedimentos en el flujo recuperado en el fondo de una columna de separación. Cuando la etapa de maduración y separación de los sedimentos y residuos de catalizadores se lleva a cabo aguas arriba de una columna de destilación, esta columna es menos propensa a la suciedad.

Al menos una parte de los flujos (188) y/o (212) y/o (219) constituye una o más bases de fueloil buscadas, en particular bases para combustibles de uso marítimo con un bajo contenido de sedimentos. Una parte de los flujos (188) y/o (212) y/o (219), antes o después de la etapa opcional de maduración y separación de sedimentos, puede reciclarse por la línea (190) en la etapa de hidrocrqueo.

Ejemplos:

El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitar su alcance. La carga tratada es un residuo al vacío (RSV Oural), cuyas características se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Características de la carga

Corte	RSV Oural
Densidad 15/4	1,018
Azufre % masa	2,60
Carbono Conradson	14
Asfaltenos C7 (% masa)	4,1
NI + V ppm	172
350 °C (% en masa de compuestos que hierven por encima de 350 °C)	97,5
540 °C (% en masa de compuestos que hierven por encima de 540 °C)	70,3

La carga se somete a una etapa de hidro craqueo en dos reactores sucesivos en lecho burbujeante.

Según una variante realizada en un segundo experimento, los dos reactores en lecho burbujeante se llevan a cabo en modo híbrido, es decir, utilizando un catalizador disperso inyectado en la entrada del primer reactor, además de los catalizadores soportados. Las condiciones operativas de la sección de hidro craqueo se proporcionan en la tabla 2.

El catalizador NiMo sobre alúmina utilizado se comercializa por la sociedad Axens con la referencia HOC458.

10 **Tabla 2: Condiciones operativas de la sección de hidro craqueo**

	2 lechos burbujeantes	2 lechos burbujeantes híbridos
Catalizador	NiMo en alúmina	NiMo en alúmina + Naftenato de Mo
Temperatura de lecho burbujeante R1 (°C)	420	420
Temperatura de lecho burbujeante R2 (°C)	425	425
Presión parcial de hidrógeno, MPa	15	15
VEH _C (Sm ³ /h carga/m ³ catalizadores soportados), h ⁻¹	0,55	0,55
VEH _R (Sm ³ /h carga/m ³ reactores), h ⁻¹	0,3	0,3
Concentración de catalizador disperso (ppm de precursor en la carga en la entrada de lechos híbridos)	0	100
H ₂ entrada (Nm ³ /m ³ carga)	600	600
VEH _C : relación entre el caudal volumétrico horario de carga y el volumen de catalizadores soportados sin ebullición VEH _R : relación entre el caudal volumétrico horario de carga y el volumen de los reactores		

Los efluentes de hidro craqueo se someten entonces a una separación que consta de una destilación atmosférica y que permite recuperar una fracción gaseosa y una fracción pesada. La fracción pesada (fracción 350 °C+) se trata entonces según dos variantes:

15 A) No hay un tratamiento adicional (no acorde con la invención)

20 B) Una etapa de maduración de sedimentos (4 h a 150 °C realizada en un depósito de agitación calentado en presencia de una mezcla de aire/nitrógeno 50/50 a una presión de 0,5 MPa) y una etapa de separación física de sedimentos utilizando un filtro (acorde con la invención).

25 Según las dos variantes precedentes A) y B), las fracciones de 350 °C+ se destilan en el laboratorio en vista para conocer las cualidades y rendimientos en un destilado al vacío y en un residuo al vacío. Los rendimientos, así como el contenido de azufre y la viscosidad (para cortes pesados) según los dos modos de realización de la etapa de hidro craqueo (lechos burbujeantes o lechos híbridos) se indican en la tabla 3.

Tabla 3: Rendimientos, contenido de azufre y viscosidad de la sección de lecho burbujeante (% peso/carga)

Productos	2 lechos burbujeantes			2 lechos burbujeantes híbridos		
	Rdt (% p)	S (% p)	Viscosidad a 100 °C (Cst)	Rdt (% p)	S (% p)	Viscosidad a 100 °C (Cst)
NH ₃	0,08			0,08		
H ₂ S	2,29			2,30		
C1-C4 (gas)	3,94			4,62		
Nafta (PI-180 °C)	9,53	0,07		11,70	0,12	
Diésel (180-350 °C)	24,81	0,17		28,87	0,20	
Destilados al vacío (350-540 °C)	39,73	0,45	7,4	36,12	0,51	7,2
Residuo al vacío (540+ °C)	21,13	0,76	277	17,93	0,88	579
Suma	101,51			101,61		
H ₂ consumido (% peso/carga)	1,51			1,61		
Carga de etapa de maduración: suma de	60,86	0,56		54,05	0,63	

Productos	2 lechos burbujeantes			2 lechos burbujeantes híbridos		
	Rdt (% p)	S (% p)	Viscosidad a 100 °C (Cst)	Rdt (% p)	S (% p)	Viscosidad a 100 °C (Cst)
los rendimientos Destilados al vacío (350-540 °C) y Residuo al vacío (540+ °C)						
Rdt = rendimiento, p = peso						

5 Las condiciones operativas de la etapa de hidrocrqueo acopladas a una etapa de maduración y separación de los sedimentos según la invención realizada en la fracción pesada resultante de la destilación atmosférica tienen un impacto en la estabilidad de los efluentes obtenidos. Esto se ilustra por el contenido de sedimentos tras un envejecimiento medido en el residuo atmosférico (corte 350 °C+). Los rendimientos se resumen en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4: Resumen de los rendimientos con o sin maduración y separación de los sedimentos

	Hidrocrqueo 2 lechos burbujeantes (420/425 °C)		Hidrocrqueo 2 lechos burbujeantes híbridos (420/425 °C)	
Tasa de hidrodesulfuración (%)	78,5		75,8	
Tasa de conversión (%)	70		74,5	
Maduración	No	Sí	No	Sí
Separación de sedimentos	No	Sí	No	Sí
Contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) en el corte 350 °C+	0,8	<0,1	0,7	<0,1

10 Tasa de conversión = ((cantidad de corte 540 °C+ de la carga - cantidad de corte 540 °C+ del efluente)/(cantidad de corte 540 °C+ de la carga))

Tasa de hidrodesulfuración = ((cantidad de azufre de la carga - cantidad de azufre del efluente)/cantidad de azufre de la carga)

15 Según la invención, la etapa de hidrocrqueo se realiza con dos lechos burbujeantes o dos lechos híbridos, es posible obtener efluentes estables y con un bajo contenido de sedimentos desde el momento en que se implementan una etapa de maduración y una etapa de separación de sedimentos.

También es posible someter los efluentes resultantes de las etapas de maduración y separación de sedimentos a una etapa de hidrotreatmento en un lecho fijo. Las condiciones operativas de la etapa de hidrotreatmento se indican en la Tabla 5.

20 Los catalizadores CoMoNi en alúmina utilizados son comercializados por la sociedad Axens con las referencias HF858, HM848 y HT438.

25 Tabla 5: Condiciones operativas de la etapa de hidrotreatmento realizada en los cortes 350+ resultantes de la etapa de hidrocrqueo tras su paso por la etapa de maduración y separación de sedimentos

Catalizadores HDM y HDS	CoMoNi en alúmina
Temperatura de inicio de ciclo (°C)	370
Presión parcial H2 (MPa)	15
VEH (h-1, Sm3/h carga reciente/m3 de catalizador en lecho fijo)	0,21
HC/H2 de entrada en sección de lecho fuera del consumo H2 (Nm3/m3 de carga reciente)	1.000

30 Los efluentes resultantes de la etapa de hidrotreatmento se separan entonces y se analizan. Las fracciones de destilados al vacío contienen menos de 0,2 % en peso de azufre. Las fracciones de residuos al vacío contienen menos de 0,5 % en peso de azufre. Se obtiene así fracciones de destilados al vacío y residuos al vacío (o fracciones de residuos atmosféricos) con un bajo contenido de azufre y un bajo contenido de sedimentos tras un envejecimiento. Estas fracciones constituyen así excelentes bases de fueloil y, en particular, excelentes bases de combustibles para uso marítimo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conversión de una carga hidrocarbonada que contiene al menos una fracción de hidrocarburos que tiene un contenido de azufre de al menos 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 340 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C que permite obtener una fracción pesada que tiene un contenido de sedimentos tras un envejecimiento inferior o igual a 0,1 % en peso, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- una etapa de hidro craqueo de la carga en presencia de hidrógeno en al menos un reactor que contiene un catalizador soportado en lecho burbujeante,
 - una etapa de separación del efluente obtenido al final de la etapa a) en al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases de carburante y una fracción pesada que contiene compuestos que hierven a al menos 350 °C,
 - una etapa de maduración de la fracción pesada resultante de la etapa b) de separación que permite la transformación de una parte de sedimentos potenciales en sedimentos existentes, realizada durante una duración comprendida entre 1 y 1.500 minutos, a una temperatura comprendida entre 50 y 350 °C, y a una presión inferior a 20 MPa,
 - una etapa de separación de sedimentos de la fracción pesada resultante de la etapa c) de maduración para obtener dicha fracción pesada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la etapa a) de hidro craqueo se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 35 MPa, a una temperatura de 330 a 500 °C, una velocidad espacial que oscila de 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹ y la cantidad de hidrógeno mezclada con la carga es de 50 a 5.000 Nm³/m³.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 en el que la etapa de hidro craqueo se realiza en al menos un reactor que funciona en modo de lecho híbrido, es decir, que funciona en un lecho burbujeante con un catalizador soportado combinado con un catalizador disperso constituido por partículas de catalizador muy finas que forman entre sí una suspensión con la carga a tratar.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que la etapa de maduración de la fracción pesada resultante de la etapa b) se realiza en presencia de un gas inerte y/o un gas oxidante.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que la etapa d) de separación se realiza por medio de al menos un medio de separación seleccionado entre un filtro, una membrana de separación, un lecho de sólidos de filtración de tipo orgánico o inorgánico, una precipitación electrostática, un sistema de centrifugación, decantación, una retirada por medio de un tornillo sin fin.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos una parte de la fracción denominada pesada resultante de la etapa b) se fracciona por destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel y una fracción de residuo atmosférico.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que el efluente obtenido al final de la etapa d) de separación de sedimentos se somete a una etapa de separación e), que permite separar al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases de carburante y una fracción pesada que contiene principalmente compuestos que hierven a al menos 350 °C.
8. Procedimiento según la reivindicación 7 que comprende además una etapa f) de hidrotratamiento en lecho fijo aplicado en al menos una parte de la fracción pesada resultante de la etapa d) en la que se pasan, en condiciones de hidrotratamiento, la fracción pesada e hidrógeno sobre un catalizador de hidrotratamiento.
9. Procedimiento según la reivindicación 8 en el que la etapa de hidrotratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C, una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 2 MPa y 25 MPa, una velocidad espacial horaria global (VEH) que se sitúa en un intervalo que oscila de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹, una cantidad de hidrógeno mezclada con la carga de 100 a 5.000 Nm³/m³.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9 en el que una co-carga se introduce con la fracción pesada en la etapa f) de hidrotratamiento.
11. Procedimiento según la reivindicación 10 en el que la co-carga se selecciona entre residuos atmosféricos, residuos al vacío resultantes de la destilación directa, aceites desasfaltados, extractos aromáticos resultantes de cadenas productivas de bases para lubricantes, fracciones hidrocarbonadas o una mezcla de fracciones hidrocarbonadas que pueden seleccionarse entre los productos resultantes de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado: un aceite de corte ligero (ACL), un aceite de corte pesado (ACP), un aceite decantado, o que puede derivarse de la destilación, las fracciones gaseosas, en particular las obtenidas por destilación atmosférica o al vacío, como por ejemplo gasóleo al vacío.

ES 2 656 416 T3

- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que la carga tratada se selecciona entre residuos atmosféricos, residuos al vacío resultantes de la destilación directa, petróleos brutos, petróleos brutos descabezados, aceites desasfaltados, resinas desasfaltadas, asfaltos o alquitranes desasfaltados, residuos resultantes de los procedimientos de conversión, extractos aromáticos resultantes de cadenas productivas de bases para lubricantes, arenas bituminosas o sus derivados, esquistos bituminosos o sus derivados, solos o en una mezcla.
- 10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que la temperatura final de ebullición de la carga es de al menos 540 °C.
- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que la carga contiene al menos 1 % de asfaltenos C7 y al menos 5 ppm de metales.
- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 14 en el que las fracciones pesadas resultantes de las etapas d) y/o e) y/o f) se mezclan con una o más bases fluidificantes seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, queroseno, gasóleo, un destilado al vacío y/o un aceite decantado.

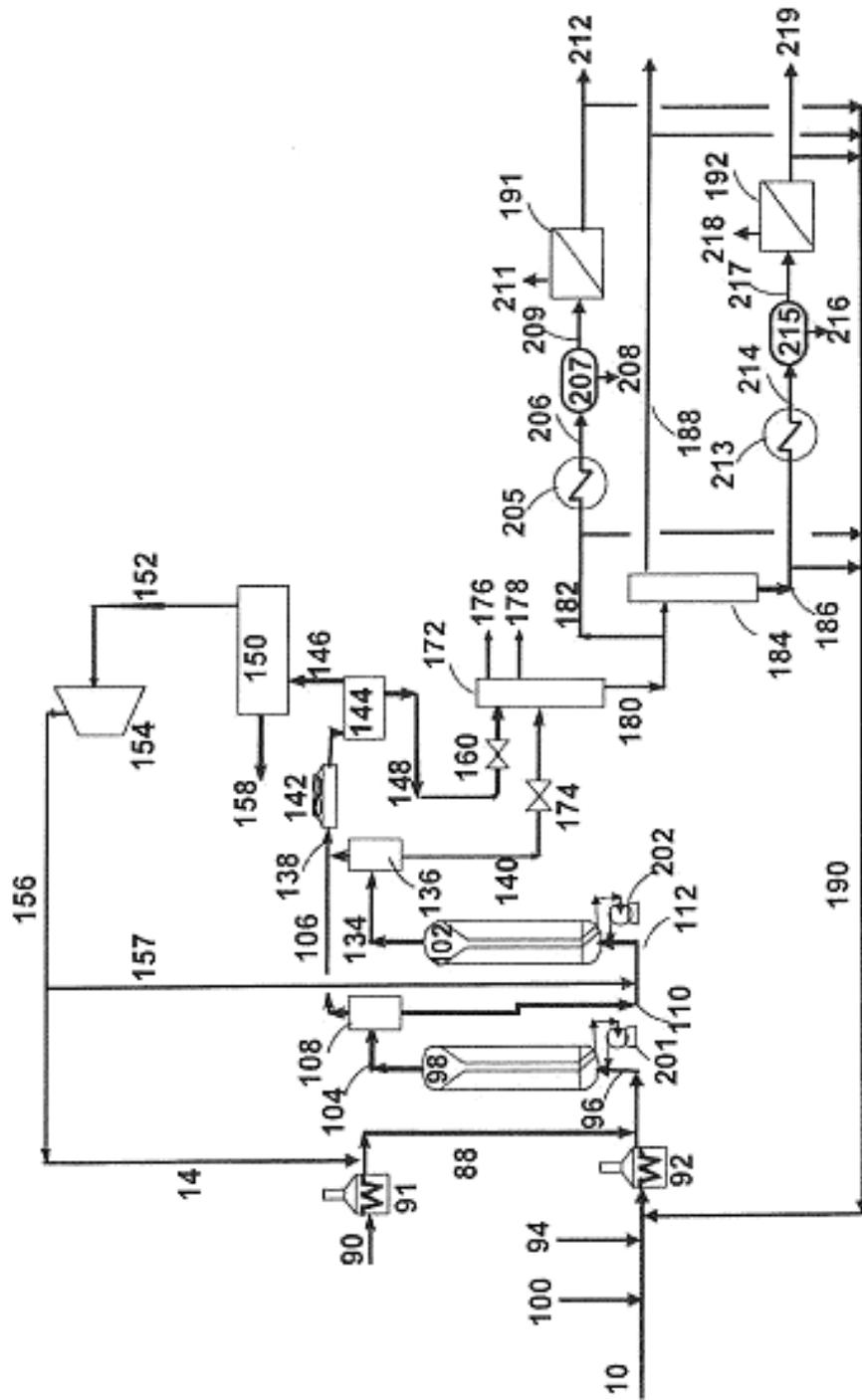


FIGURA 1