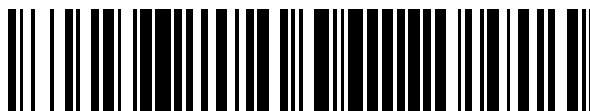


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 797**

51 Int. Cl.:

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: **13.10.2015** E 15306619 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017** EP 3026097

54 Título: **Procedimiento de producción de combustibles de tipo fueloil pesado a partir de una carga hidrocarbonada pesada que utiliza una separación entre la etapa de hidrotratamiento y la etapa de hidrocrqueo**

30 Prioridad:

04.11.2014 FR 1460629

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

19.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEISS, WILFRIED y
MERDRIGNAC, ISABELLE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 659 797 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de combustibles de tipo fueloil pesado a partir de una carga hidrocarbonada pesada que utiliza una separación entre la etapa de hidrotratamiento y la etapa de hidrocrqueo

5 Campo de la invención

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 tratamiento de cargas pesadas petroleras para la producción de fueloil y bases para fueloil, especialmente combustibles para uso marítimo y bases de combustible para uso marítimo, con un bajo contenido de azufre y con un bajo contenido de sedimentos.

Examen de la técnica anterior

15 La presente invención tiene como objetivo producir fueloil y bases para fueloil, especialmente combustibles para uso marítimo y bases de combustible para uso marítimo, respetando las recomendaciones de la convención MARPOL en términos de azufre equivalente, y preferentemente también respetando las recomendaciones sobre el contenido de sedimentos tras un envejecimiento, como se describe para los combustibles marinos en la norma ISO8217.

20 Los fueloil que se utilizan en el transporte marítimo comprenden generalmente destilados atmosféricos, destilados al vacío, residuos atmosféricos y residuos al vacío resultantes de destilación directa o resultantes del procedimiento de refinado, especialmente los procedimientos de hidrotratamiento y conversión, estos cortes pueden ser utilizados solos o mezclados. Otro objetivo de la presente invención es producir de forma conjunta, mediante el mismo procedimiento, destilados atmosféricos (nafta, queroseno, diésel), destilados al vacío y/o gases ligeros (C1 a C4).

25 Las bases de tipo nafta y diésel pueden valorizarse por refinado para la producción de carburantes para la automoción y la aviación, tales como por ejemplo carburante súper, combustible Jet y gasóleos.

Entre los documentos de la técnica anterior relevantes, se puede citar:

- 30 - El documento US7815870 que describe un procedimiento de hidrocrqueo con al menos un lecho burbujeante que opera con un catalizador soportado y una cata dispersa (modo híbrido). En este documento puede haber además uno o más reactores de tipo lecho fijo o "suspensión" aguas arriba o aguas abajo, pero en todos los casos, el lecho burbujeante opera en modo híbrido. Sin embargo, el documento citado no describe las condiciones de una secuencia con una etapa de hidrotratamiento previa que permite los rendimientos en hidrodesulfuración y en conversión tales como los presentados en la presente solicitud. El documento citado no describe el tratamiento posterior que permite la reducción del contenido de sedimentos con el fin de cumplir con las exigencias de calidad de los combustibles para uso marítimo.
- 35 - Los documentos US5358629/US5622616/US5868923 que describen la inyección de cata dispersa en un lecho burbujeante. Los procedimientos descritos en estos textos no describen el hidrotratamiento aguas arriba.

40 Ninguno de estos documentos describe así la producción de un fueloil o de bases para fueloil con un contenido muy bajo de azufre que cumple con las nuevas recomendaciones de la Organización Marítima Internacional, y con un contenido bajo de sedimentos como es requerido por la nueva versión de la norma ISO 8217:2012.

45 El documento WO 2014/096704 desvela un procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada que tiene un contenido de azufre de al menos 0,5 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 350 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 450 °C con el fin de obtener combustibles de tipo fueloil pesado, que pueden convertirse eventualmente en un combustible marino, que permiten obtener al menos una fracción hidrocarbonada líquida con un contenido de azufre inferior o igual al 0,5 % en peso, que comprende las siguientes etapas sucesivas: a) una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo, en la que la carga hidrocarbonada y de hidrógeno se ponen en contacto en un catalizador de hidrotratamiento,

50 b) una etapa de separación del efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrotratamiento en al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada, c) una etapa de hidrocrqueo del efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrotratamiento, tomada sola o mezclada con otros cortes residuales o fluidificantes, en al menos un reactor que funciona en lecho burbujeante, d) una etapa de separación del efluente al final de la etapa (c) para obtener al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada, y por último una etapa de tratamiento de sedimentos, especialmente en la fracción líquida más pesada al final de la etapa de hidrocrqueo. La presente invención permite mejorar los procedimientos de conversión descritos en el estado de la técnica para la producción de fueloil y bases para fueloil con un contenido bajo de azufre.

60 Se basa en la secuencia de las siguientes etapas:

- una etapa de hidrotratamiento en la que al menos un reactor funciona en lecho fijo,
- 65 - una etapa de separación de efluentes de la etapa de hidrotratamiento que permite extraer un corte pesado,

- una etapa de hidro craqueo de dicha fracción pesada que recurre a reactores, de los cuales, al menos uno es de tipo híbrido,
 - una etapa de separación del efluente de la etapa de hidro craqueo que permite extraer un corte pesado,
 - una etapa de tratamiento de sedimentos de dicho corte pesado.
- 5 - una etapa de separación del efluente de la etapa de tratamiento de sedimentos.

Breve descripción de las figuras

10 La figura 1 representa una vista esquemática del procedimiento según la invención, poniendo de manifiesto una zona de hidrotratamiento, una zona de separación del efluente de la zona de hidrotratamiento, una zona de hidro craqueo y una zona de separación del efluente de la zona de hidro craqueo y una zona de tratamiento/separación de sedimentos contenidos en el corte pesado resultante de la zona de separación del efluente de hidro craqueo.

15 La figura 2 representa una vista esquemática del procedimiento según la invención en una variante en la que se simplifica la zona de separación del efluente de la zona de hidrotratamiento. En aras de la claridad, los límites de cada etapa se han representado simbólicamente en las figuras 1 y 2: "A" designa la zona de hidrotratamiento, "B" designa la zona de separación intermedia, "C" designa la zona de hidro craqueo y "D" designa la zona de separación del efluente de la zona de hidro craqueo y "E" designa la zona de tratamiento de sedimentos.

20 Breve descripción de la invención

25 La presente invención se puede definir como un procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada que tiene un contenido de azufre de al menos 0,5 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 350 °C, y una temperatura final de ebullición de al menos 450 °C, que permite obtener al menos una fracción hidrocarbonada líquida que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas sucesivas:

- a) una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo, en la que la carga hidrocarbonada y de hidrógeno se ponen en contacto sobre un catalizador de hidrotratamiento,
- 30 b) una etapa de separación del efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrotratamiento en al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada,
- c) una etapa de hidro craqueo de al menos una parte de la fracción pesada del efluente resultante de la etapa (b), tomada sola o mezclada con otros cortes residuales o fluidificantes, en al menos un reactor que funciona en modo híbrido, es decir, que funciona en lecho burbujeante con un catalizador soportado, en forma de extruidos cuyo diámetro está comprendido entre 0,8 y 1,2 mm, asociado a un catalizador "disperso" constituido por partículas de catalizador muy finas, que tienen un tamaño comprendido entre 0,1 y 100 micrómetros, que constituyen una suspensión con la fase líquida hidrocarbonada a tratar,
- 35 d) una etapa de separación del efluente resultante de la etapa (c) para obtener al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada, dicha fracción pesada constituye la fracción hidrocarbonada líquida anunciada en el preámbulo,
- 40 e) una etapa de tratamiento de la fracción pesada resultante de la etapa d) que permite reducir el contenido de sedimentos de dicha fracción pesada,
- f) una etapa de separación final del efluente resultante de la etapa de tratamiento e) para obtener dicha fracción hidrocarbonada líquida con un contenido reducido de sedimentos.

45 Un lecho burbujeante se puede definir como un lecho fluidizado de gas líquido sólido en el que las partículas de catalizador tienen un tamaño comprendido entre 0,5 y 1,5 mm, preferentemente comprendido entre 0,8 mm y 1,2 mm, y aún preferentemente comprendido entre 0,9 mm y 1,1 mm.

50 Un lecho de tipo híbrido corresponde a un lecho burbujeante en el que se utiliza una inyección adicional de un catalizador disperso.

55 Un catalizador disperso es un catalizador en forma de partículas muy finas, es decir, generalmente un tamaño comprendido entre 1 nanómetro (10^{-9} m) y 150 micrómetros, preferentemente entre 0,1 y 100 micrómetros, e incluso más preferentemente, entre 10 y 80 micrones.

Por tanto, un lecho híbrido consta de dos poblaciones de catalizadores, una población de catalizador de tipo lecho burbujeante a la que se añade una población de catalizador de tipo disperso.

60 La tecnología HCAT® comercializada por la sociedad HTI es un ejemplo de aplicación de catalizador disperso inyectado en un reactor en lecho burbujeante.

65 El procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la presente invención puede presentarse según varias variantes.

En una primera variante, la etapa c) de hidrocrackeo consta 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").

5 En una segunda variante, la etapa c) de hidrocrackeo consta de un primer reactor de tipo lecho híbrido seguido de un segundo reactor de tipo híbrido.

En una tercera variante, la etapa c) de hidrocrackeo consta de un único reactor de tipo lecho híbrido.

10 El procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la presente invención consta de una etapa a) de hidrotatamiento en lecho fijo llevada a cabo en las siguientes condiciones:

- una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, preferentemente entre 350 °C y 420 °C, una presión absoluta comprendida entre 2 MPa y 35 MPa, preferentemente entre 11 MPa y 20 MPa,
- 15 - una velocidad espacial de la carga hidrocarbonada, llamada comúnmente VEH, que se define como el caudal volumétrico de la carga tomado en condiciones del procedimiento dividido por el volumen total del reactor, comprendido en un intervalo que oscila de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹, preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹, y más preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 0,45 h⁻¹,
- 20 - una cantidad de hidrógeno mezclada con la carga comprendida entre 100 a 5.000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, preferentemente entre 200 Nm³/m³ y 2.000 Nm³/m³, y más preferentemente entre 300 Nm³/m³ y 1.500 Nm³/m³.

25 El procedimiento según la presente invención también utiliza una etapa c) de hidrocrackeo que trata al menos una fracción pesada resultante de la separación del efluente de la etapa de hidrotatamiento. Esta etapa de hidrocrackeo consta de al menos un reactor de tipo híbrido, este reactor funciona generalmente en las siguientes condiciones:

- una presión parcial de hidrógeno que varía de 2 a 35 MPa, y preferentemente de 10 a 25 MPa,
- una temperatura comprendida entre 330 °C y 550 °C, preferentemente 350 °C a 500 °C, incluso más preferentemente entre 370 °C y 480 °C,
- 30 - una velocidad espacial horaria (VEH del reactor, relación entre el caudal volumétrico de la carga y el volumen del reactor) comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹, preferentemente 0,1 h a 5 h⁻¹ y más preferentemente entre 0,1 a 2 h⁻¹,
- una velocidad espacial horaria de "catalizadores de lecho burbujeante" para los reactores en lecho burbujeante o híbrido comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹, preferentemente 0,1 h a 3 h⁻¹ y más preferentemente entre 0,1 y 1 h⁻¹, la VEH del "catalizador en lecho burbujeante se define como la relación entre el caudal volumétrico de la carga en
- 35 m³/h y el volumen en m³ del catalizador en lecho burbujeante en reposo, es decir, cuando la tasa de expansión del lecho burbujeante es nula,
- un contenido de compuestos metálicos en los catalizadores utilizados en lecho híbrido comprendido entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso, siendo expresado dicho contenido como un porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o del grupo VIB,
- 40 - una relación hidrógeno/carga comprendida entre 50 y 5.000 Nm³/m³, preferentemente comprendida entre 100 y 1.500 Nm³/m³, con un intervalo aún preferente entre 500 y 1.300 Nm³/m³.

45 En una variante del procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la invención, dicha fracción hidrocarbonada líquida resultante de la etapa de separación d) se somete adicionalmente a una etapa e) de tratamiento que permite tratar y separar sedimentos y residuos de catalizadores, por medio de una maduración que convierte los sedimentos potenciales en sedimentos existentes después de una separación física que permite la eliminación del conjunto de sedimentos existentes.

50 En otra variante del procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la presente invención, dicha fracción hidrocarbonada líquida se somete adicionalmente a una etapa de recuperación del catalizador "disperso" como complemento de la etapa e) de tratamiento que permite tratar y separar sedimentos y residuos de catalizadores.

55 La etapa d) de separación del efluente resultante de la etapa de hidrocrackeo puede llevarse a cabo de manera breve, permitiendo la obtención de una o dos fracciones líquidas, o de manera más completa, permitiendo así pues la obtención de al menos tres fracciones líquidas.

60 La separación d) realizada de manera más completa permite así obtener cortes de destilados atmosféricos y/o al vacío bien separados (nafta, queroseno, gasóleo, gasóleo al vacío, por ejemplo) del residuo atmosférico y/o al vacío.

La manera en que se realiza esta etapa de separación se realiza dependiendo de las siguientes etapas e) y f).

65 La etapa de tratamiento e) permite convertir por maduración los sedimentos potenciales contenidos en la fracción pesada resultante de la separación aguas arriba d), en sedimentos existentes, después se separarlos de la fracción líquida. Por tanto, esta etapa de tratamiento consta de una separación física de sedimentos formados. Para no

generar confusión en relación con las separaciones aguas arriba d) y aguas abajo f), no se ha dado un nombre específico a esta separación que forma parte integral de la etapa e) de tratamiento.

5 La etapa de separación final f) es necesaria en el caso en el que se realizara la separación aguas arriba d) de una manera breve. La etapa de separación final f) permite entonces separar la fracción hidrocarbonada pesada con un contenido de sedimentos reducido que puede constituir entonces un combustible marino en el sentido de la norma ISO8217.

10 Descripción detallada de la invención

En la descripción, la expresión que sigue la expresión "comprendido(a) entre ... y ..." debe entenderse por incluir los límites mencionados.

15 El procedimiento según la invención comprende por lo tanto:

- una etapa (a) de hidrotreatmento en lecho fijo, seguidamente
- una etapa (b) de separación del efluente hidrotreatado en al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada,
- 20 - una etapa (c) de hidrocrackeo de al menos una parte de la fracción pesada resultante de la etapa (b), tomada sola o mezclada con otros cortes residuales o fluidificantes, en al menos un reactor que funciona en modo híbrido, es decir, que funciona en un lecho burbujeante con un catalizador soportado asociado a un catalizador "disperso" constituido por partículas de catalizador muy finas que constituyen una suspensión con la fase líquida hidrocarbonada a tratar,
- una etapa (d) de separación del efluente de la zona de hidrocrackeo c) que permite obtener al menos una
- 25 fracción ligera y al menos una fracción pesada,

e) una etapa de tratamiento de sedimentos que permite reducir el contenido de sedimentos de la fracción pesada y obtener dicha fracción hidrocarbonada líquida con un contenido reducido de sedimentos (inferior a 0,1 % en peso).

30 f) una etapa de separación final del efluente resultante de la etapa de tratamiento e) para obtener destilados y dicha fracción hidrocarbonada líquida con un contenido reducido de sedimentos.

35 El contexto de la presente invención se define por el hecho de que uno de los reactores de la zona de hidrocrackeo es de tipo "híbrido", los otros reactores de la zona de hidrocrackeo pueden ser de tipo burbujeante o "híbrido". Para fines de simplificación, en el siguiente texto, se hablará de zona de hidrocrackeo en modo o lecho "híbrido".

40 El objetivo de la etapa a) de hidrotreatmento en lecho fijo es a la vez refinar, es decir, reducir considerablemente el contenido de metales, azufre y otras impurezas, y mejorar la relación hidrógeno a carbono (H/C) de la carga hidrocarbonada mientras se transforma dicha carga hidrocarbonada al menos parcialmente en cortes más ligeros.

45 El efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrotreatmento en lecho fijo se somete entonces a una etapa de separación b) que permite obtener diferentes fracciones. Esta separación permite eliminar del efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrotreatmento las fracciones más ligeras que no requieren tratamiento adicional, o un tratamiento moderado, y recuperar una fracción pesada que se envía a la etapa (c) de hidrocrackeo en lecho híbrido que permite convertir parcialmente dicha fracción pesada para producir un efluente que puede ser utilizado completamente o en parte como fueloil o como base para fueloil, especialmente como combustible para uso marítimo o como base de combustible para uso marítimo.

50 Uno de los intereses de la secuencia de un hidrotreatmento en lecho fijo, seguido de un hidrocrackeo en lecho "híbrido" radica en el hecho de que la carga del reactor de hidrocrackeo en lecho híbrido ya está al menos parcialmente hidrotreatada.

55 De esta manera, es posible obtener una conversión equivalente de efluentes hidrocarbonados de mejor calidad, en particular con contenidos de azufre más bajos.

Además, el consumo de catalizadores, soportado y disperso, en la etapa de hidrocrackeo en lecho híbrido se reduce considerablemente en comparación con un procedimiento sin hidrotreatmento en lecho fijo previo.

60 La etapa b) de separación intermedia entre la etapa a) de hidrotreatmento y la etapa c) de hidrocrackeo permite ventajosamente minimizar la fracción a tratar en dicha etapa c) de hidrocrackeo. De esta manera, la capacidad de la sección de reacción de hidrocrackeo en lecho híbrido puede ser menos importante. Del mismo modo, se evita el sobre-crackeo de fracciones ligeras y por lo tanto una pérdida de rendimiento en fracciones de tipo carburantes.

65 La etapa b) de separación también permite eliminar una parte del hidrógeno introducido aguas arriba de la etapa a) de hidrotreatmento, lo que permite que sea posible trabajar con tasas de coberturas de hidrógeno diferentes en la etapa a) de hidrotreatmento y la etapa c) de hidrocrackeo. La eliminación, durante la etapa b) de separación, de

fracciones ligeras, y principalmente de una gran parte del hidrógeno sulfurado formado en la etapa a) de hidrotratamiento, permite trabajar a una presión parcial de hidrógeno más elevada (para una misma presión total) en la etapa de hidrocrackeo, que origina así productos de mayor calidad.

5 La carga hidrocarbonada

La carga hidrocarbonada tratada en el procedimiento según la invención puede ser cualificada como carga pesada. Tiene una temperatura inicial de ebullición de al menos 350 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 450 °C. Preferentemente, su temperatura inicial de ebullición es de al menos 375 °C, y su temperatura final de ebullición es de al menos 460 °C, preferentemente de al menos 500 °C, y más preferentemente de al menos 600 °C.

La carga hidrocarbonada se puede seleccionar entre residuos atmosféricos (RA) resultantes de una destilación atmosférica, residuos al vacío (RAV) resultantes de una destilación al vacío, aceites desasfaltados, resinas desasfaltadas, asfaltos o alquitranes desasfaltados, residuos resultantes de procedimientos de conversión, tales como coquización, extractos aromáticos resultantes de cadenas productivas de bases para lubricantes, arenas bituminosas o sus derivados, esquistos bituminosos o sus derivados, aceites de roca madre o sus derivados, solos o en una mezcla.

En la presente invención, las cargas que se tratan son preferentemente residuos atmosféricos (RA) o residuos al vacío (RAV) o residuos de procedimientos de conversión, o cualquier mezcla de estos diferentes tipos de residuos.

Además, la carga hidrocarbonada tratada en el procedimiento según la invención es azufre.

Su contenido de azufre es de al menos 0,5 % en peso, preferentemente al menos 1 % en peso, incluso más preferentemente al menos 2 % en peso.

Además, la carga hidrocarbonada tratada en el procedimiento según la invención puede contener asfaltenos. Su contenido de asfaltenos puede ser de al menos 1 % en peso, preferentemente al menos 2 % en peso.

Estas cargas se pueden utilizar como tales o diluidas por una co-carga. Esta co-carga puede ser una fracción hidrocarbonada o una mezcla de fracciones hidrocarbonadas más ligeras, que pueden ser elegidas preferentemente entre los productos resultantes de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC, por sus siglas en inglés), un aceite de corte ligero (ACL o "*light cycle oil*", según la terminología anglosajona), un aceite de corte pesado (ACP o "*heavy cycle oil*", según la terminología anglosajona), un aceite decantado, un residuo de FCC, una fracción de gasóleo, especialmente una fracción obtenida por destilación atmosférica o al vacío, como por ejemplo gasóleo al vacío, o puede provenir de otro procedimiento de refinado.

La co-carga también puede estar constituida por uno o varios cortes resultantes del procedimiento de licuefacción de carbón o biomasa, extractos aromáticos, o cualquier otro corte hidrocarbonado o cargas no petroleras como aceite de pirolisis.

La carga hidrocarbonada pesada según la invención puede representar al menos 50 %, preferentemente 70 %, más preferentemente al menos 80 %, e incluso más preferentemente al menos 90 % en peso de la carga hidrocarbonada total tratada por el procedimiento según la invención.

45 Etapa (a) de hidrotratamiento

La carga hidrocarbonada pesada se somete según el procedimiento de la presente invención a una etapa (a) de hidrotratamiento en lecho fijo en la que la carga y el hidrógeno se ponen en contacto sobre un catalizador de hidrotratamiento.

Se entiende por hidrotratamiento, llamado comúnmente HDT, los tratamientos catalíticos con suministro de hidrógeno que permite refinar, es decir, reducir considerablemente el contenido de metales, azufre y otras impurezas contenidas en la carga hidrocarbonada, mientras se aumenta la relación hidrógeno a carbono de la carga.

El hidrotratamiento se acompaña de la formación de cortes más ligeros que la carga de inicio. El hidrotratamiento comprende normalmente las reacciones de hidrosulfuración (llamada comúnmente HDS), reacciones de hidrosnitrogenación (llamada comúnmente HDN) y reacciones de hidrosmetalación (llamada comúnmente HDM), acompañadas de reacciones de hidrogenación, hidrosoxigenación, hidrosaromatización, hidrosomerización, hidrosalquilación, hidrocrackeo, hidrosasfaltado y reducción de carbono Conradson.

Según una variante preferente, la etapa (a) de hidrotratamiento comprende una primera etapa (a1) de hidrosmetalación (HDM) realizada en una o más zonas de hidrosmetalación en lechos fijos, y una segunda etapa (a2), subsiguiente a la hidrosulfuración (HDS) realizada en una o más zonas de hidrosulfuración en lechos fijos.

Según un modo preferente, la zona de hidrotreatmento en lecho fijo puede constar de reactores permutables, por ejemplo, reactores de protectores permutables que permiten, según una secuencia que incluye las etapas de operación, detención, descarga y reemplazo del catalizador, una mayor vida de ciclo, especialmente para las cargas con altos contenidos de metales.

5 Durante dicha primera etapa (a1) de hidrodeshidrogenación, la carga y el hidrógeno se ponen en contacto sobre un catalizador de hidrodeshidrogenación, en condiciones de hidrodeshidrogenación, posteriormente durante dicha segunda etapa (a2) de hidrodeshidrogenación, el efluente de la primera etapa (a1) de hidrodeshidrogenación se pone en contacto con un catalizador de hidrodeshidrogenación, en condiciones de hidrodeshidrogenación. Este procedimiento, conocido con el nombre de HYVAHL-E™, se describe por ejemplo en la patente US 5.417.846.

15 Entre la etapa de hidrodeshidrogenación y la etapa de hidrodeshidrogenación, el experto en la materia define a veces una zona de transición. Ya sea en la etapa de hidrodeshidrogenación, en la etapa de transición, o en la etapa de hidrodeshidrogenación, se producen todos los tipos de reacción de hidrotreatmento. Sin embargo, estas designaciones provienen principalmente del hecho de que la mayoría de los metales se elimina durante la etapa de hidrodeshidrogenación, mientras que en la etapa de hidrodeshidrogenación, la mayoría de las reacciones que tienen lugar son de tipo hidrodeshidrogenación.

20 La etapa (a) de hidrotreatmento según la invención puede aplicarse ventajosamente a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, preferentemente entre 350 °C y 420 °C, y bajo una presión absoluta comprendida entre 2 MPa y 35 MPa, preferentemente entre 11 MPa y 20 MPa.

25 Con frecuencia, la velocidad espacial de la carga hidrocarbonada, llamada comúnmente VEH, definida como el caudal volumétrico de la carga tomado en condiciones del procedimiento dividido por el volumen total del reactor, puede comprenderse en un intervalo que oscila de 0, 1 h⁻¹ a 5 h⁻¹, preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹, y más preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 0,45 h⁻¹.

30 La cantidad de hidrógeno mezclada con la carga puede comprenderse entre 100 y 5.000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, preferentemente entre 200 Nm³/m³ y 2.000 Nm³/m³, y más preferentemente entre 300 Nm³/m³ y 1.500 Nm³/m³. La etapa (a) de hidrotreatmento puede llevarse a cabo industrialmente en uno o más reactores con corriente descendente de líquido.

35 Los catalizadores de hidrotreatmento empleados son generalmente catalizadores granulares que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante. Estos catalizadores pueden ser ventajosamente catalizadores que comprenden al menos un metal del grupo VIII, seleccionado generalmente entre el grupo constituido por níquel y cobalto, y/o al menos un metal del grupo VIB, preferentemente molibdeno y/o tungsteno.

40 Se puede emplear por ejemplo un catalizador que comprende de 0,5 % a 10 % en peso de níquel, preferentemente de 1 % a 5 % en peso de níquel (expresado como óxido de níquel NiO) y de 1 % a 30 % en peso de molibdeno, preferentemente de 5 % a 20 % en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno MoO₃) sobre un soporte mineral.

45 Este soporte puede por ejemplo ser seleccionado entre el grupo constituido por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. En el caso de una etapa de hidrotreatmento que incluye una etapa de hidrodeshidrogenación (HDM), seguido de una etapa de hidrodeshidrogenación (HDS), se utiliza preferentemente catalizadores específicos adaptados a cada etapa.

50 Los catalizadores que pueden utilizarse en la etapa de HDM se indican por ejemplo en los documentos de patentes EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 y US 5089463. Preferentemente, se utilizan catalizadores de HDM en los reactores permutables.

55 Los catalizadores utilizados en la etapa de HDS se indican por ejemplo en los documentos de patentes EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 o US 6332976.

60 Asimismo se puede utilizar un catalizador mixto, activo en HDM y HDS, tanto para la sección HDM como para la sección HDS, como se describe en el documento de patente FR 2940143. 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 (b) de separación intermedia

65 El efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrotreatmento en lecho fijo se somete a al menos una etapa de separación, opcionalmente complementada con otras etapas de separación adicionales, que permiten separar al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada. Por "fracción ligera", se entiende una fracción en la que al menos el 90 % de los compuestos tienen un punto de ebullición inferior a 350 °C.

Por "fracción pesada", se entiende una fracción en la que al menos el 90 % de los compuestos tienen un punto de ebullición superior o igual a 350 °C. Preferentemente, la fracción ligera obtenida en la etapa (b) de separación comprende una fase gaseosa y al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel. La fracción pesada comprende preferentemente una fracción de destilado al vacío y una fracción de residuo al vacío y/o una fracción de residuo atmosférico.

La etapa (b) de separación puede aplicarse por cualquier método conocido por los expertos en la materia. Este método puede ser seleccionado entre una separación de alta o baja presión, una destilación de alta o baja presión, un arrastre por vapor a alta o baja presión, una extracción líquido/líquido, y combinaciones de estos métodos diferentes que pueden llevarse a cabo a diferentes presiones y temperaturas.

Según un primer modo de realización de la presente invención, el efluente resultante de la etapa (a) de hidrotreatmento se somete a una etapa (b) de separación con descompresión. Según este modo de realización, la separación se efectúa preferentemente 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), seguido a continuación, opcionalmente por una sección de destilación atmosférica y/o por una sección de destilación al vacío.

Preferentemente, dicha fracción pesada puede ser fraccionada por destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico, que contiene preferentemente 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 también puede ser fraccionada por destilación al vacío en una fracción de destilado al vacío, que contiene preferentemente gasóleo al vacío, y una fracción de residuo al vacío.

Al menos una parte de la fracción de residuo al vacío y/o la fracción de residuo atmosférico se envían ventajosamente a la etapa de hidrocrqueo (c). Una parte del gasóleo al vacío, residuo atmosférico y/o al vacío también se puede reciclar en la etapa (a) de hidrotreatmento o retirarse y enviarse a los depósitos de productos o a otra unidad de refinado (craqueo catalítico o hidrocrqueo de gasóleo al vacío por ejemplo).

Según un segundo modo de realización, una parte del efluente resultante de la etapa (a) de hidrotreatmento se somete a una etapa (b) de separación sin descompresión de al menos una fracción pesada. Según este modo de realización, el efluente de la etapa (a) de hidrotreatmento se envía a una sección de separación, generalmente en un separador de APAT, con un punto de corte entre 200 °C y 400 °C que permite obtener al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada. En general, la separación no se hizo preferentemente según un punto de corte específico, puede ser similar a una separación de tipo flash.

La fracción pesada se puede enviar entonces directamente, mezclada con un gas rico en hidrógeno, a la etapa (c) de hidrocrqueo.

La fracción ligera puede someterse a otras etapas de separación. Ventajosamente, se puede someter a una destilación atmosférica que permite obtener una fracción gaseosa, al menos una fracción ligera de hidrocarburos líquidos de tipo nafta, queroseno y/o diésel y una fracción de destilado al vacío, la última puede ser al menos enviada en parte al menos parcialmente a la etapa (c) de hidrocrqueo. Otra parte del destilado al vacío puede ser utilizada como un fluidificante de un fueloil fundente. Otra parte del destilado al vacío puede valorizarse por someterse a una etapa de hidrocrqueo y/o de craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Incluso más ventajosamente, la fracción ligera resultante del separador APAT puede enfriarse, posteriormente se introduce en un separador a alta presión y baja temperatura (APBT) en el que se separa una fracción gaseosa que contiene hidrógeno y una fracción líquida que contiene destilados. Esta fracción líquida que contiene destilados se puede enviar a la etapa de hidrocrqueo (c), a través de una bomba, mezclada con la fracción resultante líquida resultante del separador APAT.

Alternativamente, esta fracción líquida que contiene destilados se puede enviar a la etapa de separación final d), que también trata el efluente resultante de la etapa de hidrocrqueo (c). La separación sin descompresión permite una mejor integración térmica, y se traduce en un ahorro de energía y equipo. Además, este modo de realización presenta ventajas tecno-económicas ya que no es necesario aumentar la presión de los flujos después de la separación antes de la etapa de hidrocrqueo posterior.

El fraccionamiento intermedio sin descompresión es más simple que el fraccionamiento con descompresión, reduciéndose así el costo de la inversión ventajosamente.

Las fracciones gaseosas resultantes de la etapa de separación se someten preferentemente a un tratamiento de purificación para recuperar el hidrógeno y reciclarlo a los reactores de hidrotreatmento y/o hidrocrqueo. La presencia de la etapa de separación intermedia, entre la etapa (a) de hidrotreatmento y la etapa (c) de hidrocrqueo, permite de manera ventajosa disponer de dos circuitos de hidrógeno independientes, uno conectado a hidrotreatmento, otro a hidrocrqueo y que, dependiendo de las necesidades, se pueden conectar el uno al otro.

El suministro de hidrógeno se puede hacer en la sección de hidrotratamiento, o en la sección de hidrocrackeo, o en ambas.

5 El hidrógeno de reciclado puede suministrar la sección de hidrotratamiento o la sección de hidrocrackeo, o ambas. Un compresor puede ser posiblemente común a los dos circuitos de hidrógeno. El hecho de poder conectar los dos circuitos de hidrógeno permite optimizar la gestión de hidrógeno y limitar las inversiones en términos de compresores y/o unidades de purificación de los efluentes gaseosos.

10 Los diversos modos de realización de la gestión de hidrógeno utilizable en la presente invención se describen en la solicitud de patente FR 2957607.

15 La fracción ligera obtenida al final de la etapa (b) de separación, que comprende hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o diésel u otros, en particular, GPL y gasóleo al vacío, puede valorizarse según los métodos que son bien conocidos por el experto en la materia.

20 Los productos obtenidos se pueden integrar en las formulaciones de carburantes (también llamada "mezclas" de carburantes según la terminología anglosajona) 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, por ejemplo hidrotratamiento, hidrocrackeo, alquilación, isomerización, reformado catalítico, crackeo catalítico o térmico, para llevarlos por separado o en una mezcla, a las especificaciones requeridas que pueden afectar al contenido de azufre, al punto de humo, índice de octano, cetano, y otros.

Etapa c) de hidrocrackeo

25 Al menos una fracción pesada resultante de la etapa b) de separación se mezcla con un gas rico en hidrógeno. Esta mezcla se suministra en la sección de hidrocrackeo en lecho híbrido. La sección de hidrocrackeo en lecho híbrido puede dividirse en tres variantes:

- 30 - zona de hidrocrackeo que comprende un reactor en lecho burbujeante seguido de un reactor en lecho híbrido,
- zona de hidrocrackeo que comprende un reactor en lecho híbrido seguido de un reactor en lecho híbrido,
- zona de hidrocrackeo que comprende un único reactor en lecho híbrido.

35 En las variantes que comprenden dos reactores, entre dos reactores de hidrocrackeo, al menos un separador interetapas que permite separar una fracción de gas y una fracción líquida, se puede instalar de manera que se envía al segundo reactor únicamente la fracción líquida resultante del separador interetapas.

40 El catalizador "disperso", que interviene en el reactor en lecho híbrido es 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 VIIIB no noble (Co, Ni, Fe) y un elemento del grupo VIB (Mo, W). Los catalizadores utilizados pueden ser polvos de 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 de Mo o Ni con amoniaco acuoso.

45 Preferentemente, los catalizadores utilizados son resultantes de precursores solubles en una fase orgánica (catalizadores solubles en aceite).

50 Los precursores son compuestos organometálicos tales como naftenatos de Mo, Co, Fe o Ni, u octoatos 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.

55 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 de su naturaleza. En todos los casos, el precursor está sulfurado (*ex-situ* o *in situ*) para formar el catalizador disperso en la carga.

60 Para el caso preferente de catalizadores denominados solubles en aceite, en un procedimiento típico, el precursor se mezcla con una carga carbonada (que puede ser una parte de la carga a tratar, una carga externa, una fracción reciclada...), la mezcla se sulfura a continuación mediante la adición de un compuesto de azufre (hidrógeno sulfurado preferente u opcionalmente un sulfuro orgánico, tal como DMDS en presencia de hidrógeno) y se calienta.

65 Las preparaciones de estos catalizadores se describen en la literatura. Las partículas del catalizador "disperso" como se han definido anteriormente (polvos de compuestos minerales metálicos o resultantes de precursores solubles en agua o en aceite) tienen en general un tamaño comprendido entre 1 nanómetro a 150 micrómetros, más

preferentemente entre 0,1 a 100 micrómetros, y aún más preferentemente entre 10 y 80 micrones. El contenido de compuestos catalíticos (expresado en porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o grupo VIB) se comprende entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso.

5 Los aditivos pueden ser añadidos durante la preparación del catalizador disperso o al catalizador disperso antes de que se inyecte en el reactor. Estos aditivos se describen en la literatura. Los aditivos sólidos preferentes son óxidos minerales tales como alúmina, sílice, óxidos mixtos de Al/Si, catalizadores usados 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.

10 Los sólidos carbonados con un bajo contenido de hidrógeno (por ejemplo, 4 % de hidrógeno) tales como coque o carbón activado triturado, opcionalmente pre-tratados, también pueden utilizarse. De igual modo, se pueden utilizar mezclas de tales aditivos. El tamaño de las partículas del aditivo se comprende generalmente 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 de hidrocrqueo en lecho híbrido se comprende entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 1 y 3 % en peso, y el contenido de compuestos catalíticos (expresado en porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o grupo VIB) se comprende entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso.

15 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 catalizadores de tipo "disperso" que se explica detalladamente en párrafos anteriores.

20 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 se fluidicen pero no se transporten, de modo que estas partículas permanezcan en el reactor en lecho burbujeante (con la excepción de finos de catalizadores que pueden formarse y arrastrarse con el líquido ya que estos finos son pequeños).

25 Para el reactor en lecho burbujeante se puede utilizar un catalizador granular convencional de hidrocrqueo, generalmente un material extruido, que comprende, sobre un soporte amorfo, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante.

30 Este catalizador puede ser un catalizador que comprende metales del grupo VIII, por ejemplo níquel y/o cobalto, normalmente 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 de 0,5 % a 10 % en peso de níquel y preferentemente de 1 % a 5 % en peso de níquel (expresado como óxido de níquel NiO) y de 1 % a 30 % en peso de molibdeno, preferentemente de 5 % a 20 % en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno MoO₃) sobre un soporte mineral amorfo.

35 Este soporte puede seleccionarse por ejemplo entre el grupo constituido 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 constituido por óxido de boro, circonita, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. Con frecuencia se utiliza un soporte de alúmina y muy a menudo un soporte de alúmina dopada con fósforo y opcionalmente boro.

40 Cuando el anhídrido fosfórico P₂O₅ está presente, su concentración es habitualmente inferior a 20 % en peso y muy frecuentemente inferior a 10 % en peso. Cuando el trióxido de boro B₂O₃ está presente, su concentración es habitualmente inferior a 10 % en peso. La alúmina utilizada es habitualmente una alúmina γ (gamma) o η (eta). Este catalizador puede encontrarse en forma de materiales extruidos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VI y VIII puede comprenderse entre 5 % y 40 % en peso, preferentemente entre 7 % y 30 % en peso, y la relación ponderal expresada en óxido metálico entre el metal (o metales) del grupo VI y metal (o metales) del grupo VIII se comprende entre 20 y 1, preferentemente entre 10 y 2.

45 El catalizador usado puede ser parcialmente reemplazado con un catalizador reciente, generalmente por retirada en el fondo del reactor e introducción encima del catalizador reciente o nuevo con intervalo de tiempo regular, es decir, por ejemplo, por aspiración o de manera continua o casi continua. También se puede introducir el catalizador por la parte inferior y retirarlo por la parte superior del reactor. Por ejemplo, se puede introducir catalizador reciente todos los días. La tasa de reemplazo del catalizador utilizado con catalizador reciente puede ser por ejemplo de aproximadamente 0,05 kilogramos a aproximadamente 10 kilogramos por metro cúbico de carga.

50 Esta retirada y este reemplazo se realizan mediante dispositivos que permiten el funcionamiento continuo de esta etapa de hidrocrqueo. El reactor de hidrocrqueo consta habitualmente de una bomba de recirculación que permite el mantenimiento del catalizador en lecho burbujeante por reciclaje continuo de al menos una parte del líquido retirado en el 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 c) de hidrocrackeo. Para un reactor que se lleva a cabo en un lecho burbujeante durante la etapa c) de hidrocrackeo, su aplicación puede ser comparada a la del procedimiento H-OIL® como se describe por ejemplo en la patente US 6270654.

5 Cualquiera que sea la configuración de la zona de hidrocrackeo, las condiciones operativas de la zona de hidrocrackeo son generalmente las siguientes:

- una presión parcial de hidrógeno que varía de 2 a 35 MPa y preferentemente de 10 a 25 MPa,
- 10 - una temperatura comprendida entre 330 °C y 550 °C, preferentemente 350 °C a 500 °C, incluso más preferentemente entre 370 °C y 480 °C,
- una velocidad espacial horaria del "reactor" (VEH del reactor, relación entre el caudal volumétrico de la carga y el volumen del reactor) comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹, preferentemente 0,1 h a 5 h⁻¹ y más preferentemente entre 0,1 y 2 h⁻¹,
- 15 - una velocidad espacial horaria de "catalizadores en lecho burbujeante" para los reactores en lecho burbujeante o híbrido (VEH de "catalizadores en lecho burbujeante", la relación entre el caudal volumétrico de la carga en Sm³/h y el volumen en m³ de los catalizadores en lecho burbujeante en reposo, cuando la tasa de expansión del lecho burbujeante es nula) comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹, preferentemente 0,1 h a 3 h⁻¹ y más preferentemente de 0,1 a 1 h⁻¹,
- 20 - un contenido de compuestos catalíticos en los catalizadores "dispersos" para los reactores en lecho híbrido (expresado en porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o grupo VIB) comprendido entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso,
- una relación hidrógeno/carga comprendida entre 50 y 5.000 Nm³/m³, con frecuencia de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.500 Nm³/m³, con un intervalo preferente entre 500 y 1.300 Nm³/m³.

25 Las condiciones operativas de la zona de hidrocrackeo en al menos un reactor que contiene un catalizador "disperso" acopladas al hecho de que la carga ha sido hidrotratada previamente en la etapa a) de hidrotratamiento, posteriormente separada en la etapa b) de separación, que permiten obtener tasas de conversión comprendida entre 30 y 100 %, preferentemente entre 40 y 80 % y tasas de hidrodeshulfuración entre 70 y 100 %, preferentemente entre 85 y 99 %.

35 La tasa de conversión mencionada anteriormente se define como la cantidad de compuestos que tienen un punto de ebullición superior a 520 °C en la carga hidrocarbonada inicial, menos la cantidad de compuestos que tienen un punto de ebullición superior a 520 °C en el efluente hidrocarbonado obtenido al final de la etapa c) de hidrocrackeo, dividido por la cantidad de compuestos que tienen un punto de ebullición superior a 520 °C en la carga hidrocarbonada inicial. Una tasa de conversión elevada resulta ventajosa en la medida en que esta tasa de conversión ilustra la producción de productos de conversión, principalmente de destilados atmosféricos y/o destilados al vacío de tipo nafta, queroseno y diésel, en cantidades significativas.

40 La tasa de hidrodeshulfuración mencionada anteriormente se define como la cantidad de azufre en la carga hidrocarbonada inicial, menos la cantidad de azufre en el efluente hidrocarbonado obtenido al final de la etapa c) de hidrocrackeo, dividido por la cantidad de azufre en la carga hidrocarbonada inicial.

45 Etapa d) de separación del efluente de hidrocrackeo

El procedimiento según la invención comprende una etapa d) de separación que permite la obtención de al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción hidrocarbonada líquida. El efluente obtenido al final de la etapa c) de hidrocrackeo comprende una fracción líquida y una fracción gaseosa que contiene gases, especialmente H₂, H₂S, NH₃, e hidrocarburos C₁-C₄. Esta fracción gaseosa se puede separar del efluente hidrocarbonado por medio de dispositivos de separación bien conocidos por los expertos en la materia, especialmente por medio de uno o más cámaras separadoras que pueden operar a diferentes presiones y temperaturas, asociadas opcionalmente a un medio de separación de vapores o hidrógeno, y por lo general una o más columnas de destilación.

55 El efluente obtenido al final de la etapa c) de hidrocrackeo se separa ventajosamente en al menos una cámara separadora en al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida. Estos separadores pueden, por ejemplo, ser separadores a alta presión y alta temperatura (APAT) y/o separadores a alta presión y baja temperatura (APBT).

60 Después de un posible enfriamiento, esta fracción gaseosa se trata preferentemente en un medio de purificación de hidrógeno con el fin de recuperar el hidrógeno no consumido durante las reacciones de hidrotratamiento y de hidrocrackeo.

65 El medio de purificación de hidrógeno puede ser un lavado con aminas, una membrana, un sistema de tipo AOP, PSA (*Pressure swing adsorption* según la terminología anglosajona), o varios de estos medios dispuestos en serie. El hidrógeno purificado puede ser ventajosamente reciclado en el procedimiento según la invención, después de una posible recompresión. El hidrógeno puede ser introducido en la entrada de la etapa (a) de hidrotratamiento y/o en

diferentes ubicaciones durante la etapa a) de hidrotratamiento y/o en la entrada de la etapa (c) de hidrocrackeo y/o en diferentes ubicaciones durante la etapa c) de hidrocrackeo.

5 La etapa d) de separación también puede comprender una etapa de separación por vapores o hidrógeno, por lo general con vapor, a fin de eliminar al menos una fracción de gas rica en hidrógeno sulfurado (H₂S).

10 La etapa d) de separación también puede comprender una destilación atmosférica y/o una destilación al vacío. Ventajosamente, la etapa de separación (d) comprende además al menos una destilación atmosférica, en la que la fracción o fracciones hidrocarbonadas líquidas obtenidas después de la separación se fraccionan mediante destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico y al menos una fracción de residuo atmosférico.

15 La fracción de destilado atmosférico puede contener bases de carburantes (nafta, queroseno y/o diésel) valorizables comercialmente, por ejemplo en refinerías para la producción de carburantes automóviles y de aviación.

20 Además, la etapa de separación (d) del procedimiento según la invención puede comprender ventajosamente además al menos una destilación al vacío en la que la fracción o fracciones hidrocarbonadas líquidas obtenidas después de la separación y/o la fracción de residuo atmosférico obtenida después de la destilación atmosférica se fraccionan por destilación al vacío en al menos una fracción de destilado al vacío y al menos una fracción de residuo al vacío.

25 La etapa d) de separación del efluente resultante de la etapa de hidrocrackeo puede llevarse a cabo de manera breve, permitiendo la obtención de una o dos fracciones líquidas, o de forma más completa y permitiendo la obtención de al menos tres fracciones líquidas. La separación d) realizada de forma más completa permite así obtener cortes de destilados atmosféricos y/o al vacío bien separados (nafta, queroseno, gasóleo, gasóleo al vacío, por ejemplo) del residuo atmosférico y/o al vacío. La manera en que se realiza esta etapa de separación determina las siguientes etapas opcionales e) y f).

30 Según un primer modo de realización correspondiente a una separación bastante completa, la etapa (d) de separación comprende una cámara caliente a alta presión, una cámara fría a alta presión, una cámara caliente a baja presión, una cámara fría a baja presión, a continuación en una fracción líquida resultante de las cámaras separadoras, una destilación atmosférica, en la que la fracción o fracciones hidrocarbonadas líquidas obtenidas después de la separación se fraccionan por destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico y al menos una fracción de residuo atmosférico, posteriormente una destilación al vacío en la que la fracción de residuo atmosférico obtenida después de la destilación atmosférica se fracciona por destilación al vacío en al menos una fracción de destilado al vacío y al menos una fracción de residuo al vacío. La fracción de destilado al vacío contiene normalmente fracciones de tipo gasóleo al vacío. Al menos una parte de la fracción de residuo atmosférico y/o la fracción de destilado al vacío, y/o la fracción de residuo al vacío, puede(n) reciclarse en la etapa c) de hidrocrackeo o en la etapa a) de hidrotratamiento o enviarse a depósitos de productos o tratarse en otra unidad de refinado (crackeo catalítico o hidrocrackeo de destilado al vacío, por ejemplo).

45 Según un segundo modo de realización correspondiente a un etapa de separación breve, la etapa (d) de separación comprende una cámara caliente a alta presión, una cámara fría a alta presión, una cámara caliente a baja presión, una cámara fría a baja presión, posteriormente una fracción líquida resultante de las cámaras separadoras, una columna de separación por vapores que permite eliminar al menos una fracción ligera rica en hidrógeno sulfurado.

50 Este segundo modo de realización puede resultar ventajoso al aplicar etapas opcionales e) de tratamiento de sedimentos y residuos de catalizadores y f) de separación de la fracción líquida resultante de la etapa d). De este modo, las columnas de destilación de la etapa f) son menos propensas a la suciedad puesto que tratan una fracción líquida cuyo contenido de sedimentos se ha reducido en la etapa e). Por tanto, es ventajoso llevar a cabo la etapa d) de manera breve aplicando un equipo mínimo que trata una fracción hidrocarbonada que puede contener sedimentos.

55 Al final de la etapa (d) de separación, se obtiene al menos una fracción hidrocarbonada líquida que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, preferentemente inferior o igual a 0,3 % en peso, y más preferentemente inferior o igual a 0,1 % en peso. Esta fracción hidrocarbonada líquida, puede servir ventajosamente como base para fueloil o como fueloil, principalmente como base de combustible para uso marítimo o como combustible para uso marítimo, con un bajo contenido de azufre que cumple con las nuevas recomendaciones de la Organización Marítima Internacional. Ventajosamente, la totalidad del efluente hidrocarbonado líquido obtenido al final de la etapa (d) de separación puede tener un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, y preferentemente inferior o igual a 0,3 % en peso.

65 Este efluente hidrocarbonado líquido puede, al menos en parte, ser utilizado ventajosamente como bases para fueloil o como fueloil, principalmente como base de combustible para uso marítimo o como combustible para uso marítimo, con un bajo contenido de azufre que cumple con las nuevas recomendaciones de la Organización Marítima Internacional.

Por "fueloil", se entiende en la invención una carga hidrocarbonada utilizable como combustible. Por "base para fueloil", se entiende en la invención una carga hidrocarbonada que, cuando se mezcla con otras bases, constituye un fueloil. En función del origen de estas bases, especialmente en función del tipo de petróleo bruto y del tipo de refinado, las propiedades de estas bases, en particular su contenido de azufre y su viscosidad, son muy diversas.

Uno de los intereses de la secuencia de un hidrot ratamiento en lecho fijo, seguido de un hidro craqueo en al menos un reactor que contiene un catalizador "disperso" radica en el hecho de que la carga del reactor de hidro craqueo en lecho híbrido ya está al menos parcialmente hidrot ratada. De esta manera, es posible obtener una conversión equivalente de efluentes hidro carbonados de mejor calidad, en particular con contenidos de azufre más pequeños. Además, el consumo de catalizadores, soportado y disperso, en la etapa de hidro craqueo en lecho híbrido se reduce considerablemente en comparación con un procedimiento sin hidrot ratamiento en lecho fijo previo.

Etapa e) de tratamiento de sedimentos

El efluente hidro carbonado obtenido al final de la etapa d) de separación del efluente de hidro craqueo, y especialmente la fracción líquida más pesada obtenida, generalmente una fracción de tipo residuo atmosférico o residuo al vacío, puede contener sedimentos y residuos de catalizadores. Al menos una parte de los sedimentos puede estar constituida por asfaltenos precipitados resultantes de un hidro craqueo excesivo de una carga de tipo residuo de petróleo.

Los residuos de catalizadores pueden ser finos resultantes del desgaste de los catalizadores de tipo extruidos en la aplicación del reactor de hidro craqueo en lecho burbujeante. El fenómeno de desgaste de los catalizadores de tipo extruidos también puede estar presente en un lecho híbrido. Otra parte de los residuos de catalizadores proceden del catalizador "disperso".

Con el fin de obtener un fueloil o una base para fueloil que cumpla con las recomendaciones de un contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) inferior o igual a 0,1 %, el procedimiento según la invención puede comprender una etapa adicional que consiste en separar los sedimentos y los residuos de los catalizadores del efluente hidro carbonado líquido después de la etapa d) de separación.

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 los sedimentos potenciales. En función de las condiciones de hidro craqueo, puede por lo tanto ser necesario llevarse a cabo durante la etapa e) de tratamiento de sedimentos, una etapa de maduración aguas arriba de técnicas de separación sólido-líquido mencionadas anteriormente. Esta etapa de maduración permite convertir los sedimentos potenciales en sedimentos existentes de modo que el conjunto de sedimentos existentes después del tratamiento se puedan separar de manera más eficiente y por lo tanto respectar, tras el tratamiento, el contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) de 0,1 % en peso máximo. La etapa de maduración consiste en aplicar un cierto tiempo de residencia, entre 1 y 1.500 minutos, preferentemente entre 30 y 300 minutos, más preferentemente entre 60 y 180 minutos, con la fracción pesada previamente calentada a una temperatura entre 100 y 500 °C, preferentemente entre 150 y 350 °C, y más preferentemente entre 200 y 300 °C.

La presión de la etapa de maduración es inferior a 200 bar, preferentemente inferior a 100 bar, más preferentemente inferior a 30 bar, y aún más preferentemente inferior a 15 bar.

Esta etapa de maduración se puede hacer, por ejemplo, con un intercambiador o un horno de calentamiento, seguido de uno o más condensadores en serie o en paralelo tal(es) 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 tanque agitado y calentado también se puede utilizar, y opcionalmente puede estar provisto de una retirada en el fondo para eliminar una parte de los sólidos más pesados. Opcionalmente, la etapa de maduración se puede realizar en presencia de un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) u oxidante (oxígeno, aire o aire empobrecido con nitrógeno). La implementación de un gas oxidante permite acelerar el proceso de maduración. Según esta opción, por lo tanto, se introduce un gas mezclado con la fracción líquida resultante de la etapa d) antes de la maduración seguida de la separación de este gas después de la maduración para obtener una fracción líquida al final de la etapa de maduración y del enviado en la etapa de separación física de los sedimentos.

Uno de los desafíos de la implementación de catalizadores "dispersos" en los procedimientos de hidro craqueo es el costo de este catalizador "disperso". La presente invención limita el coste de los catalizadores de hidro craqueo debido a la etapa de hidrot ratamiento aguas arriba. Sin embargo, puede ser ventajoso recuperar al menos parcialmente el catalizador "disperso" presente en los cortes pesados. Esta etapa de recuperación del catalizador "disperso" se puede efectuar de manera consecutiva o simultánea a la etapa de separación de los sedimentos y residuos de los catalizadores.

El procedimiento según la invención por lo tanto puede comprender además una etapa e) de tratamiento que permite la separación de los sedimentos y los residuos de catalizadores, opcionalmente acoplada de forma simultánea o consecutiva, a una etapa de recuperación del catalizador "disperso". Durante esta etapa e), al menos una parte de

las fracciones de residuo atmosférico y/o residuo al vacío se somete a una separación de los sedimentos y residuos de los catalizadores, opcionalmente acoplada de forma simultánea o consecutiva, a una etapa de recuperación del catalizador "disperso", que se utiliza en la etapa e), después de la maduración que permite convertir los sedimentos potenciales en sedimentos existentes, al menos un filtro, una separación por membranas, un lecho de sólidos de filtración de tipo orgánico o inorgánico, una precipitación electrostática, un sistema de centrifugación, una decantación en línea, una retirada por medio de un tornillo sin fin. La etapa e) de tratamiento de sedimentos es así pues un acoplamiento inteligente de una primera etapa de maduración que permite convertir los sedimentos potenciales en sedimentos existentes, seguido de una segunda etapa de separación física sólido-líquido que permite retirar al menos en parte el conjunto de los sedimentos existentes.

Al final de la etapa e) de tratamiento de sedimentos, se obtiene al menos una fracción hidrocarbonada líquida que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, preferentemente inferior o igual a 0,3 % en peso, más preferentemente inferior o igual a 0,1 % en peso. Además, la fracción hidrocarbonada líquida resultante de la etapa e) de tratamiento de sedimentos se caracteriza por un contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) inferior a 0,1 % en peso.

Esta fracción hidrocarbonada líquida puede servir ventajosamente como base para fueloil o como fueloil, particularmente como base de combustible para uso marítimo o como combustible para uso marítimo, con un bajo contenido de azufre y un bajo contenido de sedimentos tras un envejecimiento que cumple con las nuevas recomendaciones de la Organización Marítima Internacional y con la norma ISO8217 para los combustibles marinos.

Ventajosamente, la totalidad del efluente hidrocarbonado líquido obtenido al final de la etapa e) de tratamiento de sedimentos tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, y preferentemente inferior o igual a 0,3 % en peso.

Ventajosamente, la totalidad del efluente hidrocarbonado líquido obtenido al final de la etapa e) de tratamiento de sedimentos tiene un contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) inferior a 0,1 % en peso.

Etapa f) de separación del efluente de la etapa de tratamiento de sedimentos

El procedimiento según la invención comprende una etapa f) de separación que permite la obtención de al menos una fracción hidrocarbonada líquida. El efluente obtenido al final de la etapa d) de tratamiento de sedimentos comprende al menos una fracción líquida. La composición de esta fracción líquida depende de la forma en que se lleva a cabo la etapa d) de separación del efluente de hidrocrackeo. Si la etapa d) se llevó a cabo de forma breve, el efluente resultante de la etapa e) contiene por lo tanto una mezcla de destilados y residuos que debe ser separada para la valorización de cada uno de los cortes, aplicando al menos una columna de destilación. Si la etapa d) se ha llevado a cabo de forma más completa, solamente una fracción líquida de tipo residuo al vacío y/o residuo atmosférico se envía a la etapa e) de tratamiento de sedimentos. En el caso de una separación d) más completa, la fracción líquida resultante de la etapa e) puede no requerir por lo tanto una etapa f) opcional.

No se retomará el conjunto de equipos de separaciones que pueden aplicarse en la etapa f) de separación, ya que son bien conocidos por los expertos en la materia y ya se han mencionado en las etapas b) y d) de separaciones (cámaras separadoras, columnas, etc.)

Al final de la etapa (f) de separación, se obtiene al menos una fracción hidrocarbonada líquida que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, preferentemente inferior o igual a 0,3 % en peso, y más preferentemente inferior o igual a 0,1 % en peso. Además, la fracción hidrocarbonada líquida resultante de la etapa f) de separación se caracteriza por un contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) inferior a 0,1 % en peso.

Esta fracción hidrocarbonada líquida, puede servir ventajosamente como base para fueloil o como fueloil, especialmente como base de combustible para uso marítimo o como combustible para uso marítimo, con un bajo contenido de azufre y un bajo contenido de sedimentos tras un envejecimiento que cumple con las nuevas recomendaciones de la Organización Marítima Internacional y con la norma ISO8217 para los combustibles marinos.

Por "fueloil", se entiende en la invención una carga hidrocarbonada utilizada como combustible. Por "base de fueloil", se entiende en la invención una carga hidrocarbonada que, cuando se mezcla con otras bases, constituye un aceite. En función del origen de estas bases, especialmente en función del tipo de petróleo bruto y del tipo de refinado, las propiedades de estas bases, en particular su contenido de azufre y su viscosidad, son muy diversas.

Descripción detallada de las figuras

La figura 1 muestra un procedimiento según la invención con separación intermedia con descompresión. La introducción de la carga (10) a la salida del efluente (42) representa la zona de hidrotatamiento y esta zona se describe resumidamente ya que puede conocer numerosas variantes conocidas por los expertos en la materia.

En la figura 1, la carga (10), precalentada en el recinto (12), mezclada con hidrógeno reciclado (14) e hidrógeno suplementario (24) precalentada en el recinto (16), se introduce por el conducto (18) en la zona de protección representada por los dos reactores Ra y Rb. Estos reactores son generalmente reactores permutables en el sentido en que funcionan según una serie de ciclos que constan cada uno de cuatro etapas sucesivas:

- una primera etapa (etapa i) en la que la carga atraviesa sucesivamente el reactor Ra, y después el reactor Rb,
- una segunda etapa (etapa ii) en la que solo la carga atraviesa el reactor Rb, el reactor Ra se cortocircuita para regeneración y/o reemplazo del catalizador,
- una tercera etapa (etapa iii) en la que la carga atraviesa sucesivamente el reactor Rb, seguido del reactor Ra,
- cuarta etapa (etapa iv) en la que solo la carga atraviesa el reactor Ra, el reactor Rb se cortocircuita para regeneración y/o reemplazo del catalizador. El ciclo puede entonces comenzar de nuevo.

Volviendo a la figura 1, el efluente que sale del reactor o reactores de protección (Ra, Rb) se vuelve a mezclar opcionalmente con hidrógeno que llega por el conducto (65) a un reactor de HDM (32) que contiene un lecho fijo de catalizador. Por razones de legibilidad, un solo reactor de HDM (32) y un solo reactor de HDS (38) se representan en la figura, pero la sección de HDM y HDS puede constar de varios reactores de HDM y HDS en serie.

El efluente del reactor de HDM se retira por el conducto (34), a continuación, se envía al primer reactor de HDS (38) en el que atraviesa un lecho fijo de catalizador.

El efluente resultante de la etapa de hidrotratamiento se envía por la línea (42) a un separador (44) de alta presión y alta temperatura (APAT) a partir del cual se recupera una fracción gaseosa (46) y una fracción líquida (48). El punto de corte se sitúa generalmente entre 200 y 400 °C. La fracción gaseosa (46) se envía generalmente a través de un intercambiador (no representado) o una torre de refrigeración (50) para la refrigeración de un separador (52) de alta presión y baja temperatura (APBT) a partir del cual se recupera una fracción gaseosa (54) que contiene los gases (H₂, H₂S, NH₃, hidrocarburos C₁-C₄...) y una fracción líquida (56).

La fracción gaseosa (54) resultante del separador (52) de alta presión y baja temperatura (APBT) se trata en la unidad (58) de purificación de hidrógeno a partir de la cual se recupera hidrógeno (60) para reciclarlo a través del compresor (62) y la línea (65) en los reactores (32) y/o (38) o por la línea (14) en los reactores permutables (Ra, Rb).

Los gases que contienen compuestos de nitrógeno y azufre no deseados se evacúan de la instalación (flujo (66)).

La fracción líquida (56) resultante del separador (52) de alta presión y baja temperatura (APBT) se expande en el dispositivo (68) y se envía al sistema de fraccionamiento (70). Opcionalmente, un separador de media presión (no representado) tras el regulador de la presión (68) se puede instalar para recuperar una fracción gaseosa que se envía a la unidad de purificación (58), y una fase líquida que se lleva a la sección de fraccionamiento (70).

La fracción líquida (48) resultante del separador (44) de alta presión y alta temperatura (APAT) se expande en el dispositivo (72), luego se envía al sistema de fraccionamiento (70).

Las fracciones (56) y (48) pueden ser enviadas juntas, tras la expansión, al fraccionamiento (70).

El sistema de fraccionamiento (70) comprende un sistema de destilación atmosférica para producir un efluente gaseoso (74), al menos una fracción denominada ligera (76) y que contiene, en particular, nafta, queroseno y diésel y una fracción de residuo atmosférico (78). Una partida de la fracción de residuo atmosférico puede enviarse por la línea (80) a los reactores de hidrocrackeo (98, 102).

La totalidad o parte de la fracción de residuo atmosférico (78) puede enviarse a una columna (82) de destilación al vacío para recuperar una fracción (84) que contiene el residuo al vacío y una fracción (86) de destilado al vacío que contiene gasóleo al vacío.

La fracción (84) de residuo al vacío, opcionalmente mezclada con una parte de la fracción (80) de residuo atmosférico y/o con una parte de la fracción (86) de destilado al vacío, se mezcla con hidrógeno reciclado (88) opcionalmente suplementado con hidrógeno suplementario (90) previamente calentada en el horno (91). Opcionalmente atraviesa un horno (92). Opcionalmente, puede introducirse una co-carga (94).

La fracción pesada se introduce entonces por la línea (96) en la etapa de hidrocrackeo en la parte inferior del primer reactor (98) en lecho híbrido que funciona con una corriente ascendente de líquido y gas y que contiene al menos un catalizador de hidrocrackeo de tipo "disperso" y un catalizador soportado. Se recuerda que, en el contexto de la presente invención, un lecho híbrido es un lecho burbujeante que contiene un catalizador soportado al que se ha añadido un catalizador "disperso".

El catalizador de tipo "disperso" se introduce por el conducto (100) aguas arriba del primer reactor de hidrocrackeo (98). Opcionalmente, el efluente convertido (104) resultante del reactor (98) puede ser sometido a una separación de la fracción ligera (106) en un separador interetapas (108).

La totalidad o parte del efluente resultante (110) del separador interetapas (108) se mezcla ventajosamente con hidrógeno adicional (157), si es necesario antes precalentado (no representado).

5 A continuación, esta mezcla se inyecta por el conducto (112) en un segundo reactor de hidrocrqueo (102) también en lecho híbrido que funciona con corriente ascendente de líquido y gas que contiene al menos un catalizador de hidrocrqueo de tipo "disperso" y un catalizador soportado.

10 Este catalizador de tipo "disperso" se inyectó aguas arriba del primer reactor (98), pero un suplemento aguas arriba del segundo reactor (102) también se podría realizar a través de un conducto no representado.

15 Las condiciones operativas, especialmente la temperatura, en este reactor se eligen para conseguir el nivel de conversión deseado, como se ha descrito previamente. El efluente de los reactores de hidrocrqueo se envía por la línea (134) a un separador (136) de alta presión y alta temperatura (APAT) a partir del cual se recupera una fracción gaseosa (138) y una fracción líquida (140).

20 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 (144) de alta presión y baja temperatura (APBT) 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).

25 La fracción gaseosa (146) del separador (144) de alta presión y baja temperatura (APBT) se trata en la 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) en la sección de hidrocrqueo.

30 La unidad de purificación de hidrógeno puede estar constituida de un lavado con aminas, una membrana, un sistema de tipo AOP.

35 Los gases que contienen compuestos de nitrógeno y azufre no deseados se evacúan de la instalación (flujo (158) puede representar múltiples flujos, especialmente un flujo rico y una o más purgas que contienen hidrocarburos ligeros (C₁ y C₂) que puede (n) utilizarse en el gas combustible de refinería).

40 La fracción líquida (148) del separador (144) de alta presión y baja temperatura (APBT) se expande en el dispositivo (160), posteriormente enviada al sistema de fraccionamiento (172).

45 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).

50 La fracción líquida (140) resultante de la separación (136) de alta presión y alta temperatura (APAT) se expande en el dispositivo (174), posteriormente 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).

55 Por supuesto, las fracciones (148) y (140) pueden enviarse juntas, 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).

Una parte de la fracción de residuo atmosférico (180) puede retirarse por la línea (182) para constituir una base de fueloil deseada. La totalidad o parte de la fracción (180) de residuo atmosférico puede enviarse a una columna (184) de destilación al vacío para recuperar una fracción que contiene el residuo al vacío (186) y una fracción (188) de destilado al vacío que contiene gasóleo al vacío. Opcionalmente, la fracción (182) de residuo atmosférico y/o la fracción (186) de residuo al vacío pueden someterse a una etapa de tratamiento y de separación de sedimentos y residuos de catalizadores.

60 Una fracción (182) pesada de tipo residuo atmosférico 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 según 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 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 pesada (186) de tipo residuo al vacío 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 con 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.

Según un modo no representado, también es posible efectuar una etapa de tratamiento y separación de los sedimentos y residuos de catalizadores en una fracción pesada resultante de la etapa de separación del efluente, 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 tratamiento y separación de sedimentos en el flujo recuperado en el fondo de una columna de separación. Cuando la etapa de tratamiento 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 azufre. Una parte de los flujos (188) y/o (212) y/o (219), antes o después de la etapa opcional de tratamiento y separación de sedimentos, puede reciclarse por la línea (190) en la etapa de hidrocrqueo, o aguas arriba de la etapa de hidrotatamiento (línea no representada).

El reciclaje de un corte (188) de tipo gasóleo al vacío aguas arriba del hidrotatamiento puede permitir disminuir la viscosidad de la carga y por lo tanto la facilidad de bombeo. El reciclaje de un corte (212) de tipo residuo atmosférico o de tipo residuo al vacío (219) aguas arriba del hidrotatamiento o hidrocrqueo puede permitir aumentar la conversión global.

La figura 2 representa otro procedimiento según la invención con separación intermedia sin descompresión. A continuación solo se describirá principalmente las diferencias entre el procedimiento según la figura 2 y el procedimiento según la figura 1, las etapas de hidrotatamiento, hidrocrqueo y separación tras el hidrocrqueo (y sus signos de referencia) que son además estrictamente idénticas.

El efluente tratado en los reactores de hidrotatamiento se envía por la línea (42) a un separador (44) de alta presión y alta temperatura (APAT) a partir del cual se recupera una fracción más ligera (46) y una fracción residual (48). El punto de corte entre estas dos fracciones se sitúa generalmente entre 200 y 450 °C y preferentemente entre 250 °C y 350 °C.

La fracción residual (48) se envía directamente después de un posible paso a través de un horno (92) a la sección de hidrocrqueo.

La fracción más ligera (46) se envía generalmente a través de un intercambiador (no representado) o una torre de refrigeración (50) para la refrigeración a un separador (52) de alta presión y baja temperatura (APBT) a partir del cual se recupera una fracción gaseosa (54) que contiene los gases (H₂, H₂S, NH₃, hidrocarburos C₁-C₄ ...) y una fracción líquida (56).

La fracción gaseosa (54) del separador (52) de alta presión y baja temperatura (APBT) se trata en la unidad de purificación de hidrógeno (58) a partir de la cual se recupera hidrógeno (60) para reciclarlo a través del compresor (154) y las líneas (64) y (156) en la sección de hidrotatamiento y/o en la sección de hidrocrqueo.

Los gases que contienen compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno indeseables se evacúan de la instalación (flujo (66)). En esta configuración, un único compresor (154) se utiliza para suministrar la totalidad de los reactores que requieren hidrógeno.

La fracción líquida (56) resultante del separador (52) de alta presión y baja temperatura (APBT) se expande en el dispositivo (68), posteriormente se envía al sistema de fraccionamiento (70).

El sistema de fraccionamiento (70) comprende un sistema de destilación atmosférica para producir un efluente gaseoso (74), al menos una fracción denominada ligera (76) y que contiene, en particular, nafta, queroseno y diésel y una fracción de residuo atmosférico (195). Una parte de la fracción de residuo atmosférico puede ser enviada, por medio de una bomba no representada, por la línea (195) a los reactores de hidrocrqueo (98, 102), mientras que

otra parte de la fracción (194) de residuo atmosférico puede ser enviada a otro procedimiento (hidrocraqueo o FCC o hidrot ratamiento).

5 Una variante no representada pero cercana del esquema de la figura 2 puede consistir en no utilizar el sistema de fraccionamiento (70) ni diluir la fracción líquida (56) resultante del separador frío (52). La fracción líquida (56) se envía entonces a la sección de hidrocraqueo opcionalmente por medio de una bomba mezclada con la fracción pesada (48) resultante del separador (44).

10 No trasciende del campo de la invención, que la etapa de separación sea con o sin descompresión, con variantes de la sección de hidrocraqueo desde el momento en que esta sección de hidrocraqueo conste de al menos un reactor de hidrocraqueo de tipo híbrido.

15 Estas variaciones de la invención se incluyen especialmente para la sección de hidrocraqueo en lugar de dos reactores en lecho híbrido (98) y (102):

- un reactor de hidrocraqueo de tipo lecho burbujeante seguido de un reactor de hidrocraqueo de tipo lecho híbrido
- un reactor de hidrocraqueo de tipo lecho híbrido seguido de un reactor de hidrocraqueo de tipo lecho híbrido
- un reactor de hidrocraqueo de solo tipo lecho híbrido.

20 En las variantes referentes al tipo de reactores de hidrocraqueo descritos anteriormente, también es posible intercalar un separador interetapas que permite la eliminación de al menos una fracción gaseosa entre dos reactores de hidrocraqueo.

Ejemplo comparativo según la técnica anterior y según la invención

25 El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitar su alcance.

Se trató un residuo al vacío (RSV Oural) que contiene 87,0 % en peso de compuestos que hierven a una temperatura superior a 520 °C, con una densidad 9,5° API y un contenido de azufre de 2,72 % en peso.

30 La carga se sometió a una etapa a) de hidrot ratamiento en lecho fijo que incluye dos reactores permutables. Las condiciones operativas se dan en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones operativas de la etapa a) de hidrot ratamiento en lecho fijo

Catalizadores HDM y HDS	NiCoMo sobre alúmina
Temperatura (°C)	370
Presión parcial H2 (MPa)	15
VEH (h-1, Sm3/h carga reciente/m3 de catalizador en lecho fijo)	0,18
HC/H2 de entrada en la sección de lecho fuera del consumo de H2 (Nm3/m3 de carga reciente)	1.000

35 El efluente del hidrot ratamiento se somete entonces a una etapa de separación b) como se describe en la figura 1 y que permite recuperar una fracción de gas y una fracción pesada que contiene una mayoría de compuestos que hierven a más de 350 °C (fracción 350 °C+).

40 La fracción pesada (fracción 350 °C+) se trata después según dos esquemas:

a) en una etapa de hidrocraqueo c) que comprende dos reactores sucesivos en lechos burbujeantes (no conforme con la técnica anterior).

45 b) en una etapa de hidrocraqueo c) que comprende dos reactores sucesivos en lechos burbujeantes con adición de un catalizador disperso que se lleva a cabo según un modo "híbrido" (conforme la invención).

Las condiciones operativas de la etapa c) de hidrocraqueo se dan en la tabla 2.

Tabla 2: Condiciones operativas de la sección de hidrocrackeo c) en los dos esquemas (a) dos lechos burbujeantes, (b) dos lechos burbujeantes híbridos

	(No conforme) 2 lechos burbujeantes	(Conforme) 2 lechos burbujeantes híbridos
Catalizadores	NiMo sobre alúmina	NiMo sobre alúmina + naftenato de Mo
Temperatura R1 (°C)	423	423
Temperatura R2 (°C)	431	431
Presión parcial de H2 (MPa)	13,5	13,5
VEH de "reactores" (h-1, Sm ³ /h carga reciente/m ³ de reactores)	0,3	0,3
VEH de "catalizadores en lecho burbujeante" (h-1, Sm ³ /h carga reciente/m ³ de catalizadores en lecho burbujeante)	0,6	0,6
Concentración de catalizador "disperso" (ppm de precursor en la carga a la entrada de lechos "híbridos")	-	100
H2/HC en la entrada de la sección de hidrocrackeo fuera de consumo de H2 (Nm ³ /m ³ de carga reciente)	600	600

5 Los efluentes de la etapa de hidrocrackeo se sometieron posteriormente a una etapa de separación d) que permite separar los gases y los líquidos por medio de separadores y columnas de destilación atmosférica y al vacío.

Además, antes de la etapa de destilación al vacío, la fracción de residuo atmosférico se sometió a un tratamiento según 2 variantes:

- 10
- una etapa de separación de los sedimentos y residuos de catalizadores que constan de un filtro poroso metálico de marca Pall® (no conforme, según la técnica anterior)
 - 15 - una etapa de tratamiento de sedimentos y residuos de catalizadores que consta de una etapa de maduración (4 h a 150 °C llevada a cabo en un tanque agitado calentado en presencia de una mezcla de aire/nitrógeno 50/50 a una presión total de 0,5 MPa) y separación física de los sedimentos y residuos de catalizadores que consta de un filtro (conforme la invención)

20 Los rendimientos y los contenidos de azufre de cada fracción obtenida en los efluentes que salen de las secuencias globales se dan en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3: Rendimientos y contenido de azufre del efluente de la sección de hidrocrackeo (% peso/carga)

Productos	(No conforme) a) hidrot ratamiento en lecho fijo + b) separación + c) hidrocrackeo en 2 lechos burbujeantes (423/431 °C)		(Conforme) a) hidrot ratamiento en lecho fijo + b) separación + c) hidrocrackeo en 2 lechos burbujeantes híbridos (423/431 °C)	
	Rdt (% peso)	S (% peso)	Rdt (% peso)	S (% peso)
NH3	0,7	0	0,7	0
H2S	2,7	94,12	2,7	94,12
C1-C4 (gas)	4,0	0	4,1	0
Nafta (PI-150 °C)	9,3	0,02	9,9	0,02
Diésel (150°C-350°C)	24,6	0,05	25,5	0,05
Destilado al vacío (350°C-520°C)	31,5	0,28	32,4	0,29
Residuo al vacío (520°C+)	29,3	0,47	26,7	0,49

25 Es posible calcular las tasas de conversión (diferencia entre la cantidad de componentes que hierven por encima de 520 °C en la carga y la del efluente dividido por la de la carga) y la tasa de hidrosulfuración (diferencia entre la cantidad de azufre en la carga y la del efluente líquido, dividida por la de la carga).

Por último, las condiciones operativas de la etapa de hidro craqueo acopladas a diferentes variantes de tratamiento (separación de sedimentos con o sin tratamiento) de la fase 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 los residuos atmosféricos (corte 350 °C+) después de la separación o tras la etapa de tratamiento de sedimentos.

El rendimiento de los tres esquemas de tratamiento se resume en la tabla 4 a continuación:

Tabla 4: Resumen de los rendimientos del procedimiento según la técnica anterior y según la invención

	(No conforme) Hidrotratamiento en lecho fijo + separación + hidro craqueo en 2 lechos burbujeantes (423/431 °C)	(Conforme) Hidrotratamiento en lecho fijo + separación + hidro craqueo en 2 lechos burbujeantes híbridos (423/431 °C)	
Consumo de H2 (% peso/carga)	1,8	2,0	
Tasa de hidrodesulfuración (%)	91	91	
Tasa de conversión (%)	66	69	
Tratamiento	No	No	Sí
Separación de sedimentos	Sí	Sí	Sí
Contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) en el corte 350 °C+ resultante de la separación de sedimentos	0,4	0,5	<0,1

Los resultados muestran la ganancia significativa obtenida por conversión en el caso de los dos esquemas conformes con la invención (2 lechos burbujeantes híbridos). Estas tasas de conversión particularmente elevadas ilustran la producción de productos de conversión (principalmente destilados) en cantidades significativas.

La etapa de tratamiento de sedimentos e) que aplica una maduración antes de la separación física de los sedimentos es indispensable para formar el conjunto de sedimentos potenciales y permitir así por lo tanto su separación eficaz. Sin el tratamiento, más allá de un cierto nivel de conversión que conduce a obtener muchos sedimentos potenciales, la etapa de separación de sedimentos no es suficientemente eficaz de modo que el contenido de sedimentos tras un envejecimiento (IP390) es inferior a 0,1 % en peso, el contenido máximo exigido para los combustibles para uso marítimo de tipo residual.

Por el contrario, en el caso de aplicación de menos gases nobles (fueoil para producir por ejemplo utilidades de refinería), la etapa de tratamiento e) de sedimentos puede ser opcional, el contenido de sedimentos será superior a 0,1 % en peso.

Después, se prepara una mezcla a partir de cortes 350 °C-520 °C y 520 °C+ resultantes de la secuencia a) de hidrotratamiento en lecho fijo + b) separación + c) hidro craqueo en 2 lechos burbujeantes híbridos + d) separación del efluente + e) tratamiento de sedimentos, en las siguientes proporciones:

- corte de 150 °C-350 °C: 2 % en peso de la mezcla, y
- corte de 350 °C-520 °C: 41 % en peso de la mezcla, y
- corte de 520 °C + 57 % en peso de la mezcla.

Se obtuvo así un fueoil que tiene un contenido de azufre de 0,40 % en peso y con una viscosidad de 375 cSt a 50 °C. Además, su contenido de sedimentos tras un envejecimiento es inferior a 0,1 % en peso. A la luz de estos análisis, este fueoil es particularmente adecuado para constituir un combustible para uso marítimo de tipo residual relacionado con la calidad RMG 380 tal como recomienda la OMI fuera de las ZCES para el 2020-2025.

Además de la primera mezcla que da lugar a un fueoil al 0,40 % de azufre, se realiza una segunda mezcla compuesta de 85 % en peso de una fracción resultante del corte diésel y 15 % en peso de una fracción resultante del corte de destilado al vacío. En estas proporciones, la mezcla tiene un contenido de azufre de 0,08 % y una viscosidad de 6 cSt a 40 °C. Esta mezcla constituye así un combustible marino de tipo destilado ("*marine gas-oil*" o "*marine diesel*" según la terminología anglosajona) que puede ser similar a la calidad DMB (cuya especificación de viscosidad está comprendida entre 2 cSt y 11 cSt a 40 °C), por ejemplo.

Debido a su contenido de azufre inferior al 0,1 %, esta mezcla constituye un combustible de elección para las ZCES para el año 2015.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada que tiene un contenido de azufre de al menos 0,5 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 350 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 450 °C, que permite obtener al menos una fracción hidrocarbonada líquida que tiene un contenido de azufre inferior o igual a 0,5 % en peso, dicha fracción hidrocarbonada líquida es un combustible de tipo fueloil pesado que puede convertirse opcionalmente en un combustible marino, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas sucesivas:
- 5 a) una etapa de hidrot ratamiento en lecho fijo, en la que la carga hidrocarbonada y de hidrógeno se ponen en contacto sobre un catalizador de hidrot ratamiento,
 b) una etapa de separación del efluente obtenido al final de la etapa (a) de hidrot ratamiento en al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada,
 c) una etapa de hidrocraqueo de al menos una parte de la fracción pesada del efluente resultante de la etapa (b),
 15 tomada sola o mezclada con otros cortes residuales o fluidificantes, en al menos un reactor que funciona en modo híbrido, es decir, que funciona en lecho burbujeante con un catalizador soportado, en forma de extruidos cuyo diámetro está comprendido entre 0,8 y 1,2 mm, asociado a un catalizador "disperso" constituido por partículas de catalizador muy finas, que tienen un tamaño comprendido entre 0,1 y 100 micrómetros, que constituyen una suspensión con la fase líquida hidrocarbonada a tratar,
 20 d) una etapa de separación del efluente resultante de la etapa (c) para obtener al menos una fracción ligera y al menos una fracción pesada,
 e) una etapa de tratamiento de sedimentos que permite reducir el contenido de sedimentos de la fracción pesada resultante de la etapa de separación d),
 25 f) una etapa de separación final del efluente de la etapa de tratamiento e) para obtener dicha fracción hidrocarbonada líquida con un contenido reducido de sedimentos (es decir, inferior a 0,1 % en peso), procedimiento en el cual la etapa de hidrocraqueo se lleva a cabo con las siguientes condiciones operativas:
- una presión parcial de hidrógeno que varía de 2 a 35 MPa, y preferentemente de 10 a 25 MPa,
 - una temperatura comprendida entre 330 °C y 550 °C, preferentemente 350 °C a 500 °C, incluso más preferentemente entre 370 °C y 480 °C,
 - una velocidad espacial horaria (VEH del reactor, relación entre el caudal volumétrico de la carga y el volumen del reactor) comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹, preferentemente 0,1 h a 5 h⁻¹ y más preferentemente entre 0,1 a 2 h⁻¹,
 - una velocidad espacial horaria de "catalizadores en lecho burbujeante" para los reactores en lecho burbujeante o híbrido comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹, preferentemente 0,1 h a 3 h⁻¹ y más preferentemente entre 0,1 y 1 h⁻¹, la VEH del "catalizador en lecho burbujeante" se define como la relación entre el caudal volumétrico de carga en m³/h y el volumen en m³ del catalizador en lecho burbujeante en reposo, es decir, cuando la tasa de expansión del lecho burbujeante es nula,
 - un contenido de compuestos metálicos en los catalizadores utilizados en lecho híbrido comprendido entre 0 y 10 % en peso, preferentemente entre 0 y 1 % en peso, siendo expresado dicho contenido como un porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o del grupo VIB,
 - una relación hidrógeno/carga comprendida entre 50 y 5.000 Nm³/m³, preferentemente comprendida entre 100 y 1.500 Nm³/m³, con un intervalo aún preferente entre 500 y 1.300 Nm³/m³.
- 30
- 35
- 40
- 45 2. Procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrocraqueo consta de dos reactores, uno que funciona en lecho burbujeante, el otro en lecho híbrido.
3. Procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrocraqueo consta de dos reactores, los dos reactores funcionan en lecho híbrido.
- 50 4. Procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrocraqueo consta de un único reactor que funciona en lecho híbrido.
- 55 5. Procedimiento de tratamiento de una carga hidrocarbonada pesada según la reivindicación 1, en el que las partículas que constituyen el catalizador "disperso" del lecho híbrido tienen un tamaño comprendido entre 10 y 80 micrones.

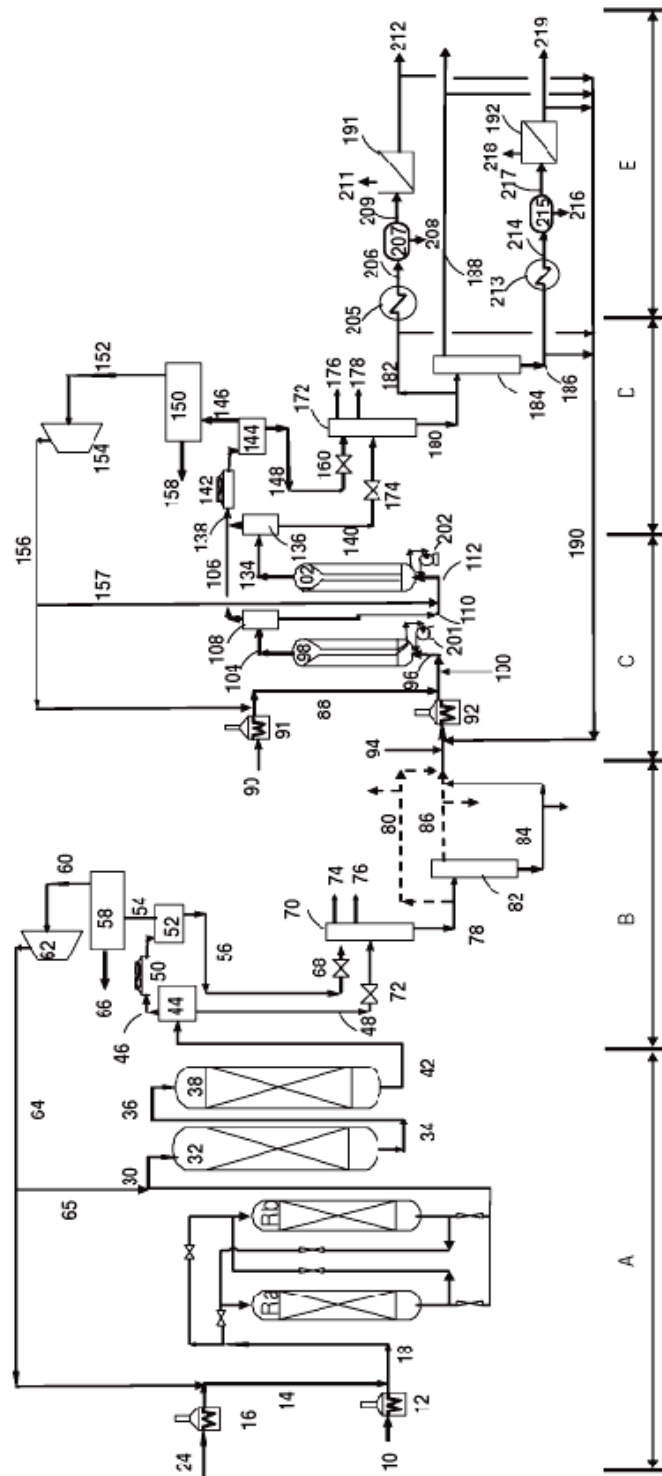


FIGURA 1

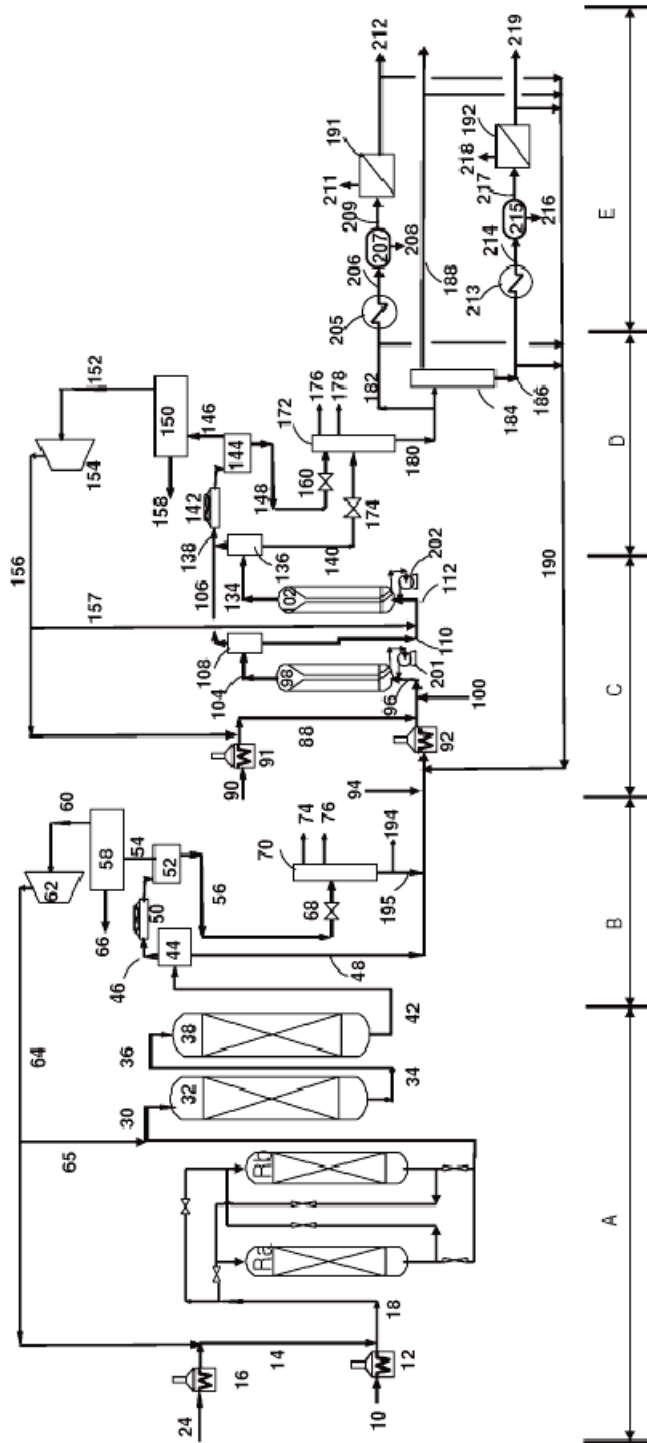


FIGURA 2