

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 605**

51 Int. Cl.:

A61K 39/12 (2006.01)

C07K 14/025 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2005 PCT/US2005/014669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2005 WO05104786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2005 E 05741051 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 1753845**

54 Título: **Procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo y procedimientos para la mejora de un sistema de lecho fijo existente**

30 Prioridad:

28.04.2004 US 566269 P
28.04.2004 US 566254 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2018

73 Titular/es:

**HYDROCARBON TECHNOLOGY & INNOVATION,
LLC (100.0%)
1501 New York Avenue
Lawrenceville, NJ 08648, US**

72 Inventor/es:

**LOTT, ROGER K.;
LEE, LAP-KEUNG y
QUINN, PETER C.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 662 605 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

Procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo y procedimientos para la mejora de un sistema de lecho fijo existente

1. El campo de la invención

5 La invención implica procedimientos y sistemas para hidroprocesamiento de materias primas de petróleo pesado que incluyen una cantidad significativa de asfaltenos y fracciones que hierven a más de 524 °C para producir materiales de mayor calidad y menor de punto de ebullición. La invención se refiere específicamente a procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo que emplean un catalizador coloidal o molecular y un catalizador soportado poroso, y procedimientos para mejorar un sistema de lecho fijo existente, para manejar mejor
10 materias primas de menor calidad e inhibir la formación de precursores de coque y sedimentos y/o prolongar la vida útil del catalizador soportado.

2. La tecnología relevante

15 La demanda mundial de combustibles fósiles refinados es cada vez mayor e inevitablemente superará a la oferta de petróleo crudo de alta calidad, ya sea como resultado de la escasez real o debido a las acciones de los cárteles del petróleo. En cualquier caso, a medida que el precio o la escasez de petróleo crudo aumente habrá una demanda cada vez mayor para encontrar formas de explotar mejor las materias primas de menor calidad y extraer los valores de combustible de las mismas. A medida que se disponga de formas más económicas de procesar materias primas de menor calidad, dichas materias primas posiblemente puedan igualar, o incluso superar, a los petróleos crudos de mayor calidad, en un futuro no muy lejano, como la principal fuente de combustibles fósiles refinados utilizados para
20 operar automóviles, camiones, equipos agrícolas, aviones y otros vehículos que dependen de la combustión interna.

Las materias primas de menor calidad se caracterizan por incluir cantidades relativamente altas de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 524 °C o más. También contienen concentraciones relativamente altas de azufre, nitrógeno y metales. Las fracciones de alto punto de ebullición generalmente tienen una relación de hidrógeno/carbono de alto y/o bajo peso molecular alta, un ejemplo de las cuales es una clase de compuestos complejos denominados colectivamente "asfaltenos". Los asfaltenos son difíciles de procesar y frecuentemente
25 causan contaminación de los catalizadores convencionales y del equipo de hidroprocesamiento.

Los ejemplos de materias primas de menor calidad que contienen concentraciones relativamente altas de asfaltenos, azufre, nitrógeno y metales incluyen el crudo pesado y bitumen de arenas petrolíferas, así como el fondo del barril y el residuo del procedimiento de una refinería convencional (colectivamente "petróleo pesado"). La expresión "fondo
30 del barril" y "residuo" se refieren generalmente a los fondos de torres atmosféricas, que tienen un punto de ebullición de al menos 343 °C, o a fondos de torres de vacío, que tienen un punto de ebullición de al menos 524 °C. Las expresiones "alquitrán residual" y "residuo de vacío" se usan frecuentemente para referirse a fracciones que tienen un punto de ebullición de 524 °C o mayor.

A modo de comparación, el crudo ligero de Alberta contiene aproximadamente 9 % en volumen de residuo de vacío, mientras que el petróleo pesado de Lloydminster contiene aproximadamente 41 % en volumen de residuo de vacío, el bitumen de Cold Lake contiene aproximadamente 50 % en volumen de residuo de vacío y el bitumen de Athabasca contiene aproximadamente 51 % en volumen de residuo de vacío. El residuo contiene concentraciones incluso mayores de fracciones que hierven a una temperatura igual o superior a aproximadamente 343 °C, con
35 fondos de torres de vacío que comprenden casi exclusivamente fracciones que hierven a una temperatura igual o superior a 524 °C.

La conversión de petróleo pesado en productos finales útiles requiere un procesamiento intensivo, que incluye la reducción del punto de ebullición del petróleo pesado, el aumento de la relación de hidrógeno a carbono y la eliminación de impurezas tales como metales, azufre, nitrógeno y compuestos con alto contenido de carbono. Los ejemplos de procedimientos de hidro craqueo catalítico que usan catalizadores soportados convencionales para
45 mejorar los fondos de torres atmosféricas incluyen hidroprocesamiento de lecho fijo, hidroprocesamiento de lecho expandido o en ebullición e hidroprocesamiento de lecho móvil. Los procedimientos no catalíticos utilizados para mejorar los fondos de las torres de vacío incluyen el craqueo térmico, como la coquización retardada y Flexicoking, y la extracción con disolvente. La extracción con disolvente es bastante costosa e incapaz de reducir el punto de ebullición del petróleo pesado. Los procedimientos comerciales de hidro craqueo catalítico existentes implican una desactivación rápida del catalizador y un alto coste de catalizador, haciéndolos actualmente inadecuados para
50 hidroprocesar fondos de torres de vacío a menos que se diluyan sustancialmente con fracciones de punto de ebullición más bajo, tales como los de torres fondos atmosféricas. La mayoría de los procedimientos de lecho en ebullición existentes operan a menos del 65 % en peso de conversión, mientras que la mayoría de los procedimientos de lecho fijo tienen menos de aproximadamente el 25 % en peso de conversión.

55 Una de las principales causas de la contaminación del catalizador y del equipo es la formación no deseada de coque y sedimentos, que a menudo resulta cuando los asfaltenos se calientan a las altas temperaturas requeridas para efectuar el craqueo catalítico y térmico. Los catalizadores soportados utilizados en procedimientos de hidro craqueo comerciales tales como los procedimientos de lecho fijo y de lecho en ebullición utilizan catalizadores sólidos

soportados que incluyen grupos de sitios catalíticos localizados dentro de poros o canales en el material de soporte. La mayoría de las materias primas de petróleo pesado contienen una porción significativa de moléculas de asfalto, que o son demasiado grandes para entrar en los poros del soporte del catalizador o quedan atrapadas dentro de los poros. Las moléculas de asfalto que quedan atrapadas en los poros desactivan los sitios del catalizador en los poros bloqueados. De esta manera, las moléculas de asfalto más pequeñas pueden bloquear progresivamente todos los sitios del catalizador, desactivando por completo el catalizador.

Además, las moléculas de asfalto más grandes forman radicales libres, al igual que otras moléculas de hidrocarburo en la materia prima, pero, a diferencia de las moléculas más pequeñas en la materia prima, son demasiado grandes para entrar en los poros del catalizador. Debido a esto, en general son incapaces de reaccionar con radicales de hidrógeno localizados en los sitios del catalizador. Como resultado, los radicales libres de asfaltos más grandes están libres para reaccionar con asfalto y otros radicales libres en la materia prima, formando así moléculas más grandes que continúan aumentando de tamaño y pueden contaminar el catalizador y el equipo de hidroprocesamiento mediante la formación de precursores de coque y sedimentos. La tendencia de los asfaltos a formar coque y sedimentos aumenta a medida que el nivel de conversión del residuo aumenta debido a las condiciones más extenuantes requeridas para aumentar la conversión. Las reacciones indeseables y la contaminación asociadas con los asfaltos aumentan en gran medida los costes de catalizador y el mantenimiento de los procedimientos de hidrocrackeo de lecho en ebullición y de lecho fijo. También hacen que los procedimientos comerciales existentes sean inadecuados para hidroprocesar fondos de torres de vacío y otras materias primas de muy baja calidad y ricas en asfaltos.

La exacerbación de los niveles de conversión relativamente bajos cuando se utilizan sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo es la incapacidad de convertir proporcionalmente la fracción de asfaltos al mismo nivel de conversión que el petróleo pesado en su conjunto. Aunque los sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición pueden operar a niveles de conversión sustancialmente más altos que los sistemas de lecho fijo, la conversión desproporcionada de asfaltos en relación con el petróleo pesado en su conjunto también es un problema con los sistemas en ebullición. El resultado de una conversión desproporcionada es una acumulación progresiva de asfaltos en la materia prima procesada, con el consiguiente aumento en la probabilidad de que se formen coque y sedimentos en el reactor y otros equipos de procesamiento.

Otro problema implica la formación y la reacción continua de radicales libres fuera del catalizador soportado poroso dentro de un reactor de lecho fijo. En general, las reacciones de mejoramiento beneficiosas ocurren dentro de los poros del catalizador soportado donde se localizan las partículas de catalizador de metal activo. Los asfaltos y otras moléculas más grandes contenidas en el petróleo pesado que son demasiado grandes para entrar en los poros del catalizador sólido pueden formar radicales libres que no pueden taponarse con hidrógeno y que, por lo tanto, pueden reaccionar con otros radicales libres para producir moléculas aún mayores. También pueden formar coque y sedimentos dentro del reactor, los cuales pueden taponar o de otra manera contaminar el reactor y/o el catalizador soportado poroso, lo que conduce a una caída de presión dentro del reactor de lecho fijo.

Otro problema exclusivo de los sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo es la necesidad de eliminar el calor que se genera a medida que la materia prima viaja a través del lecho del catalizador y sufre reacciones de hidroprocesamiento. A diferencia de los reactores de lecho en ebullición en los que existe mezcla continua de la materia prima, catalizador e hidrógeno, la naturaleza estática de los reactores de lecho fijo conduce a acumulaciones de temperatura localizadas o sobrecalentamiento que pueden provocar reacciones indeseables (por ejemplo, contaminación del equipo y/o del catalizador). El hidrógeno frío generalmente se inyecta en el reactor entre las capas de catalizador con el fin de enfriar la materia prima para evitar el sobrecalentamiento y las reacciones indeseables que esto podría causar.

Otro problema asociado con los procedimientos convencionales de hidrocrackeo de lecho fijo son generalmente los bajos niveles de conversión, que se deben en parte a la tendencia de la actividad catalítica del catalizador soportado a disminuir con el tiempo. Además, la tendencia de los asfaltos u otras moléculas grandes dentro de una materia prima de petróleo pesado a contaminar el reactor de lecho fijo y/o la necesidad de controlar la temperatura dentro del reactor de lecho fijo como se discutió anteriormente requiere operar el reactor a niveles de conversión relativamente bajos (p.ej. generalmente debajo de aproximadamente el 25 %) para evitar la contaminación del equipo y/o del catalizador soportado poroso. Una vez que la actividad catalítica del catalizador disminuye, la única forma de aumentar la actividad catalítica es reponer el catalizador viejo con un nuevo catalizador, que generalmente requiere el cierre completo del reactor de lecho fijo a un costo considerable. Incluso con el nuevo catalizador reabastecido, el nivel de conversión de los sistemas de lecho fijo típicos es sustancialmente más bajo que los sistemas de lecho en ebullición.

La patente US-4.592.827 A describe un procedimiento de hidroconversión térmica para una materia prima de hidrocarburo que contiene asfaltos en presencia de un catalizador metálico de los grupos IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII, en el que se introduce catalizador fresco en el procedimiento como un precursor de catalizador metálico soluble que luego se descompone mientras se alimenta mezclado con agua y se precalienta a una temperatura de al menos aproximadamente 230 °C pero no más de aproximadamente 420 °C.

- 5 La patente US-4.285.804 B describe un procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo que contiene asfaltenos usando un catalizador que comprende metales del grupo Vb, VIb, VIIb u VIII que se pasa junto con una mezcla de hidrocarburos pesados primero a un horno durante un tiempo de calentamiento limitado y luego a un reactor donde también se añade catalizador reciclado; el catalizador reciclado se usa en forma de una suspensión recuperada por fraccionamiento del producto de reacción.
- 10 La patente US-5.372.705 describe un procedimiento de hidroconversión catalítica de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene una cantidad sustancial de componentes que hierven por encima de aproximadamente 538 °C para convertir una parte sustancial de la misma en compuestos que hierven por debajo de 538 °C. Más particularmente, se añade aditivo de petróleo pesado aromático, tal como gasoil de ciclo pesado, a una corriente de alimentación de hidrocarburo pesado y la corriente se pone en contacto con un catalizador sólido y un naftenato de metal miscible con aceite.
- 15 La patente US-3.297.563 describe un procedimiento de dos etapas para mejorar las reservas de aceite mineral pesado que comprende poner en contacto un stock de aceite mineral pesado que comprende una proporción sustancial de material que hierve por encima de aproximadamente 1.000 °C en fase líquida con catalizador en polvo en una suspensión, seleccionándose dicho catalizador de una clase que consiste en los metales del Grupo VIb y del Grupo VIII y sus óxidos y sulfuros a temperaturas y presiones elevadas pasando hidrógeno a través de la suspensión.
- 20 La patente US-5.868.923 desvela un procedimiento de hidroconversión de lecho en ebullición que utiliza un catalizador heterogéneo bimodal y un metal que contiene un catalizador miscible con aceite para lograr una reducción en el sedimento, un aumento de la conversión, una reducción de la energía utilizada para mantener las condiciones de reacción y aumentar la estabilidad del lecho de catalizador en ebullición.
- 25 La patente US-5.622.616 desvela que la hidroconversión de aceite de hidrocarburos pesados usando un catalizador heterogéneo sólido y pequeñas cantidades de compuesto miscible con aceite, como naftenato de molibdeno, mejora las propiedades totales del volumen de poro del catalizador.
- 30 La patente US-6.136.179 se refiere a un procedimiento de hidroconversión catalítica de un aceite de hidrocarburos pesados que contiene una porción sustancial de componentes que tienen un punto de ebullición atmosférico superior a 565 °C para producir un producto de aceite de hidrocarburos que contiene componentes que tienen un punto de ebullición inferior a aproximadamente 565 °C. El procedimiento incluye etapas de mezclar un aceite de hidrocarburos pesados con un compuesto de molibdeno soluble en aceite, introducir la mezcla resultante en una zona de hidroconversión, introducir un gas de alimentación del reactor en la zona de hidroconversión y recuperar el aceite de hidrocarburos producto de la zona de hidroconversión.
- 35 Alberto Del Bianco y col. en Chemtech, noviembre de 1995, páginas 35-43 describe la mejora de petróleo pesado utilizando procedimientos de suspensión.
- La patente US-4.066.530 desvela que un procedimiento de hidroconversión catalítica se efectúa haciendo reaccionar con hidrógeno un aceite de hidrocarburo pesado que contiene un catalizador que comprende un componente de hierro y un componente metálico catalíticamente activo preparado disolviendo un compuesto de metal soluble en aceite en el aceite y convirtiendo el compuesto metálico en el aceite en el correspondiente componente metálico catalíticamente activo. Los compuestos solubles en aceite preferidos son compuestos de molibdeno.
- 40 Roger K. Lott y col. describen "(HC)3 Process - A Slurry Hydrocracking Technology Designed to Convert Bottoms and Heavy Oils", 7th UNITAR International Conference of Heavy Crude and Tar Sands, Beijing, 27-30 Octubre de 1998, páginas 1-8.
- 45 N. Panariti y col. en Applied Catalysis A: General 204 (2000) 203-213 describen "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts, Part 1. Catalysts activity and selectivity" y N. Panariti y col. en Applied Catalysis A: General 204 (2000) 215-222 describen "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts, Part 2. Effect of operating conditions".
- 50 La patente US-4.710.486 B describe un procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroprocesamiento de hidrocarburos de sulfuro metálico de grupo VIb disperso que comprende hacer reaccionar amoniaco acuoso y un compuesto de metal del grupo VIb tal como óxido de molibdeno u óxido de tungsteno para formar un compuesto que contiene oxígeno soluble en agua tal como molibdato o tungstato de amonio acuoso, en el que el molibdato o tungstato de amonio acuoso se sulfura en al menos tres etapas de sulfuración de temperatura creciente que incluyen una etapa de sulfuración a baja temperatura, una etapa de sulfuración a temperatura intermedia y una etapa de sulfuración a alta temperatura.
- 55 En vista de lo anterior, existe una necesidad continua de proporcionar sistemas mejorados de hidroprocesamiento de lecho fijo y/o mejorar (es decir, modificar) los sistemas de lecho fijo existentes para superar una o más de las deficiencias anteriores.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente de acuerdo con la reivindicación 1, y un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo de acuerdo con la reivindicación 37.

5 La presente invención se refiere a procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo para mejorar la calidad de una materia prima de petróleo pesado que emplea tanto un catalizador coloidal como molecular y un catalizador soportado poroso. La invención también incluye un procedimiento para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo existente mediante el aumento o reemplazo de al menos una porción del catalizador soportado poroso con un catalizador coloidal o molecular. El catalizador coloidal o molecular supera al menos algunos de los problemas asociados con el uso de catalizadores porosos soportados en la mejora de las materias primas de aceites pesados. Estos incluyen un procesamiento más efectivo de las moléculas de asfalto, una reducción en la formación de precursores de coque y sedimentos, reducción de la contaminación del equipo, mayores niveles de conversión, lo que permite que el sistema de hidroprocesamiento procese una gama más amplia de materias primas de menor calidad, operación más prolongada entre paradas de mantenimiento, y un uso más eficiente del catalizador soportado si se usa en combinación con el catalizador coloidal o molecular. La reducción de la frecuencia de apagado y el arranque de los tanques de procedimiento significa menos ciclos de presión y temperatura en los equipos de procedimiento, y aumenta significativamente el tiempo de funcionamiento en el procedimiento para producir productos mejorados valiosos.

20 Los sistemas convencionales de hidroprocesamiento de lecho fijo incluyen generalmente uno o más reactores de lecho fijo que comprenden una cámara de reacción, un orificio en la parte superior de la cámara de reacción a través del cual se introducen una materia prima de petróleo pesado y gas de hidrógeno presurizado, una pluralidad de lechos de catalizador apilados verticalmente y espaciados (p.ej., 2 o 3), y un orificio en el fondo de la cámara de reacción a través del cual se extrae una materia prima mejorada de la cámara de reacción. Los lechos de catalizador están cargados con un catalizador soportado poroso. Las zonas libres de catalizador no solo existen por encima y por debajo de cada lecho de catalizador, sino que efectivamente se encuentran en cualquier lugar fuera de los poros del catalizador soportado. Una placa distribuidora sobre cada lecho de catalizador ayuda a distribuir más uniformemente el flujo de materia prima hacia abajo a través de las capas de catalizador. Se pueden proporcionar orificios auxiliares en el centro y/o fondo del reactor de lecho fijo a través de los cuales se puede introducir un aceite refrigerante o templado con hidrógeno antes de que la materia prima parcialmente procesada entre al siguiente lecho de catalizador para enfriar el calor generado por las reacciones de hidroprocesamiento, controlar la velocidad de la reacción, y de esta contribuir a prevenir la formación de precursores de coque y sedimentos y/o un exceso de gas.

35 Todas o sustancialmente todas las reacciones beneficiosas de mejora ocurren dentro del lecho de catalizador ya que son los únicos lugares dentro del reactor de lecho fijo donde la materia prima de petróleo pesado, hidrógeno y catalizador soportado poroso coexisten. Incluso dentro de los lechos de catalizador, las reacciones beneficiosas de mejora ocurren principal o exclusivamente dentro de los poros del catalizador soportado. Las moléculas de petróleo pesado dentro de la materia prima sufren reacciones de craqueo térmico y de hidroprocesamiento dentro del reactor de lecho fijo. Las moléculas hidrocraqueadas se difunden en los poros del catalizador soportado poroso donde los extremos del radical libre se hacen reaccionar catalíticamente con hidrógeno, formando así hidrocarburos estables de peso molecular y punto de ebullición reducidos. Desgraciadamente, las moléculas más grandes que no pueden difundirse en los poros del catalizador de lecho fijo continúan experimentando reacciones de craqueo térmico fuera del catalizador formando radicales libres que tienen el potencial de reaccionar con otros radicales libres para producir precursores de coque y sedimentos dentro del reactor de lecho fijo y/o dentro del equipo de procesamiento aguas abajo.

45 Además, los asfaltenos y/u otras moléculas de petróleo pesado que son demasiado grandes para entrar en los poros del catalizador soportado pueden formar precursores de coque y sedimentos dentro de los lechos de catalizador, potencialmente contaminando y/o desactivando prematuramente el catalizador (por ejemplo, taponando los poros del catalizador y/o aglomerando partículas del catalizador soportado poroso formando bolas de catalizador), taponando los intersticios entre los gránulos de catalizador, causando una caída de presión grave y una alimentación masiva en el reactor. Los radicales libres de asfalto a menudo también dejan trazas de metales como el vanadio y el níquel en los poros del catalizador, reduciendo gradualmente el diámetro de los poros e impidiendo el acceso posterior de otras moléculas o radicales de hidrocarburos. Por las razones anteriores, es muy difícil mejorar las materias primas de aceites pesados ricos en asfaltenos (p.ej., fondos de la torre de vacío) usando sistemas convencionales de hidroprocesamiento de lecho fijo porque tienden a contaminar y/o desactivar rápidamente tales sistemas.

60 La presente invención proporciona procedimientos y sistemas mejorados de hidroprocesamiento de lecho fijo que procesan más eficazmente materias primas de petróleo pesado de menor calidad. Los procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo de la invención emplean un sistema catalítico de hidroprocesamiento doble que comprende un catalizador coloidal o molecular y un catalizador soportado poroso, generalmente dentro de reactores separados pero también posiblemente dentro del mismo reactor siempre que el catalizador soportado esté diseñado para no eliminar el catalizador molecular coloidal de la materia prima que se procesa.

De acuerdo con una realización típica, uno o más reactores de fase en suspensión que contienen el catalizador coloidal o molecular se usan para hidroprocesar preliminarmente la materia prima de petróleo pesado, que incluye una porción sustancial de asfaltenos u otras moléculas que pueden ser demasiado grandes para entrar en los poros del catalizador soportado poroso, antes de introducir la materia prima mejorada preliminarmente en uno o más reactores de lecho fijo. En una realización, el primer reactor de lecho fijo será un lecho protector que actúa para eliminar el catalizador de sulfuro metálico coloidal o molecular y las impurezas metálicas nativas de la materia prima de petróleo pesado para prevenir o inhibir el taponamiento y/o desactivación del catalizador soportado poroso dentro de uno o más reactores de lecho fijo aguas abajo. También está dentro del alcance de la invención utilizar el catalizador coloidal o molecular en combinación con un catalizador soportado poroso dentro de un reactor de lecho fijo, aunque esto puede requerir la modificación de los catalizadores de lecho fijo típicos para no eliminarlos y, por lo tanto, para que no se taponen con el catalizador coloidal o molecular.

Se pueden colocar uno o más separadores en caliente en diversos puntos dentro del sistema para eliminar gases y líquidos volátiles de la fracción líquida no volátil, que luego se procesa en uno o más reactores de hidroprocesamiento aguas abajo. Se puede usar un lecho protector para eliminar metales y otras impurezas y/o el catalizador coloidal o molecular antes del procesamiento posterior de la materia prima en productos utilizables finales. Cuando se desea reciclar una fracción de residuos pesados a través del sistema de hidroprocesamiento, puede ser ventajoso dejar el catalizador coloidal o molecular dentro de la fracción de residuos. El catalizador coloidal o molecular generalmente no se desactiva y puede usarse para catalizar reacciones de mejora beneficiosas dentro de la fracción de residuos reciclados sin tener que añadir un catalizador completamente nuevo.

De acuerdo con una realización, se incorpora una composición de precursor de catalizador organometálico soluble en aceite coloidal o molecular dentro de una materia prima de petróleo pesado antes de introducir la materia prima en uno o más reactor(es) de lecho fijo. La composición de precursor de catalizador bien dispersada puede formar *in situ* el catalizador coloidal o molecular en los calentadores de alimentación y/o dentro del reactor de lecho fijo o de fase en suspensión. Un beneficio del catalizador coloidal o molecular es que proporciona actividad catalítica además del catalizador soportado poroso.

Dado que las materias primas de aceites pesados incluyen asfaltenos, una porción significativa de las partículas o moléculas de tamaño coloidal del catalizador de hidroprocesamiento polar se asocian con las moléculas de asfalto más hidrófilas. Como las moléculas de asfalto forman radicales libres durante el craqueo térmico, las partículas o moléculas catalíticas del catalizador asociadas catalizan una reacción entre los radicales asfalto y el hidrógeno, promoviendo preferentemente reacciones de mejora beneficiosas para formar moléculas de hidrocarburo más pequeñas que contienen menos azufre en lugar de formar precursores de coque y sedimentos. Como resultado, la fracción de asfaltenos que se encuentra en las materias primas de petróleo pesado pueden mejorarse en materiales más utilizables junto con otros hidrocarburos de la materia prima en lugar de ser simplemente un precursor de coque y sedimentos que es, en el mejor de los casos, un producto de desecho que debe eliminarse y, en el peor de los casos, un grave problema que puede provocar la desactivación rápida del catalizador soportado poroso y/o contaminar el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo, lo que requiere cantidades sustancialmente mayores de catalizador y/o costosas paradas y operaciones de limpieza. El cierre repetido de tanques presurizados que involucran ciclos de alta temperatura y alta presión puede reducir en gran medida la disponibilidad en el flujo del equipo de procesamiento.

Cuando el catalizador coloidal o molecular se usa en uno o más reactores de fase en suspensión corriente arriba de uno o más reactores de lecho fijo, las reacciones de mejora dentro del reactor de fase en suspensión convierten los asfaltenos u otras moléculas de hidrocarburo más grandes en moléculas más pequeñas capaces de entrar en los poros del catalizador soportado dentro del reactor de lecho fijo. De esta manera, el catalizador coloidal o molecular puede emplearse para mejorar preliminarmente una materia prima de petróleo pesado de menor calidad en una materia prima de mayor calidad que comprende moléculas de hidrocarburo más pequeñas de menor peso molecular que pueden hidrotratarse más eficazmente mediante el catalizador soportado poroso del reactor de lecho fijo. Esto reduce la contaminación del reactor de lecho fijo y del equipo aguas abajo y aumenta la vida útil del catalizador soportado poroso. En el caso de que todos o sustancialmente todos los asfaltenos y/u otras moléculas grandes dentro de la materia prima de petróleo pesado se conviertan preliminarmente en uno o más reactores de fase en suspensión que contienen el catalizador coloidal o molecular, los reactores de lecho fijo pueden usarse principal o exclusivamente para realizar reacciones de hidrotratamiento relativamente leves o menos severas.

Si se utiliza en combinación con un catalizador soportado poroso en un reactor de lecho fijo, el catalizador coloidal o molecular ayuda a promover las reacciones de mejora catalítica en lugar de reacciones perjudiciales entre radicales libres de hidrocarburos que de otro modo podrían ocurrir fuera de los lechos de catalizador y/o catalizador soportado poroso del reactor de lecho fijo. El catalizador coloidal o molecular puede promover reacciones beneficiosas de mejora que implican asfaltenos u otras moléculas de hidrocarburo que son demasiado grandes para difundirse en los poros del catalizador soportado poroso. Esto reduce o elimina la incidencia de contaminación del catalizador, tales como la obstrucción de los poros del catalizador y/o la formación de bolitas de catalizador, y/o la formación de precursores de coque y sedimentos que de lo contrario podrían contaminar el reactor de lecho fijo y el equipo aguas abajo.

Los procedimientos y sistemas de acuerdo con la invención pueden emplear otro equipo de procesamiento como se desee corriente arriba y/o aguas abajo de uno o más reactores de lecho fijo. De acuerdo con la invención, como se expone en la reivindicación 37, el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo comprende al menos un reactor de fase en suspensión, al menos un reactor de lecho protector posicionado aguas abajo del reactor de fase en suspensión, y al menos un reactor de hidroprocesamiento de lecho fijo posicionado aguas abajo el reactor de lecho protector. Ejemplos de otros equipos de procesamiento que pueden incorporarse dentro de los sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo de la invención incluyen una o más de una cámara de precalentamiento, tal como para hacer que la composición de precursor de catalizador bien dispersada se descomponga y/o para provocar la liberación de azufre de la materia prima de petróleo pesado que puede combinarse con el metal liberado de la composición de precursor de catalizador, otro reactor(es) de fase en suspensión, un reactor de lecho en ebullición, una torre de destilación atmosférica, una torre de destilación a vacío, un depurador, un sistema de lavado acuoso y conductos y canales para transportar la materia prima de una ubicación a otra del sistema.

El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de petróleo pesado se forma *in situ* dentro de la materia prima de petróleo pesado antes de introducir la materia prima en una fase de suspensión y/o reactor de lecho fijo. De acuerdo con una realización, una composición de precursor de catalizador soluble en aceite que comprende un compuesto o complejo organometálico se mezcla con la materia prima de petróleo pesado que contiene moléculas portadoras de azufre y se mezcla a fondo para lograr una dispersión muy elevada de la composición precursora dentro de la materia prima antes de formación del catalizador. Una composición de precursor de catalizador a modo de ejemplo es un complejo de 2-etilhexanoato de molibdeno que contiene aproximadamente 15 % en peso de molibdeno.

De acuerdo con la invención, para asegurar una mezcla completa de la composición de precursor dentro de la materia prima, la composición de precursor de catalizador se mezcla previamente con un diluyente de aceite hidrocarburo (por ejemplo, gasóleo al vacío, aceite de decantación, aceite reciclado o gasóleo ligero) para crear una mezcla precursora diluida, que a continuación se mezcla con la materia prima de petróleo pesado. La temperatura de descomposición de la composición de precursor de catalizador se selecciona de manera que sea suficientemente alta para que la composición de precursor de catalizador resista una descomposición prematura sustancial antes de que se haya logrado la mezcla íntima de la composición de precursor de catalizador dentro de la materia prima. El posterior calentamiento de la materia prima a una temperatura suficiente para provocar la liberación de sulfuro de hidrógeno a partir de moléculas de hidrocarburo que contienen azufre, antes o al comenzar el hidroprocesamiento, hace que la composición del precursor del catalizador que se ha mezclado íntimamente con la materia prima produzca moléculas individuales de catalizador de sulfuro metálico y/o partículas extremadamente pequeñas que tienen un tamaño coloidal (es decir, menos de 100 nm, preferiblemente menos de aproximadamente 10 nm, más preferiblemente menos de aproximadamente 5 nm, y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1 nm).

Una vez formado, el compuesto catalizador de sulfuro metálico, que se disocia de la porción soluble de aceite del precursor de catalizador, es altamente polar. Por otro lado, las materias primas de aceite son muy hidrófobas, lo que hace imposible dispersar partículas de catalizador de sulfuro metálico hidrófilo más grandes en partículas de menor tamaño dentro de la materia prima, y mucho menos para producir una dispersión coloidal o molecular de catalizador. Este es el caso cuando el compuesto catalizador metálico se añade directamente a la materia prima de aceite como un polvo sólido o como parte de una solución acuosa en lugar de usar una composición de precursor de catalizador soluble en aceite como en la presente invención para formar el compuesto catalizador *in situ* dentro de la materia prima. Es por esta razón que la composición precursora soluble en aceite se mezcla íntimamente con la materia prima antes de la descomposición de la composición de precursor de catalizador y la formación del compuesto catalizador.

Si la composición de precursor de catalizador soluble en aceite se mezcla bien con toda la materia prima de petróleo pesado antes de la descomposición, los átomos del catalizador metálico y/o los compuestos catalíticos metálicos estarán físicamente separados entre sí y rodeados por moléculas de materia prima de petróleo pesado, que se cree que previenen o inhibir una aglomeración sustancial. Se ha descubierto que premezclar la composición de precursor de catalizador con un diluyente de hidrocarburo antes de mezclar la mezcla de precursor diluida resultante en la materia prima ayuda a asegurar que se produzca una mezcla completa de la composición precursora dentro de la materia prima antes de la descomposición de la composición precursora para producir el catalizador, particularmente en el caso de aplicaciones industriales a gran escala. El resultado de la mezcla completa es que la totalidad o una parte sustancial de la composición precursora del catalizador se convierta en moléculas de sulfuro metálico individuales o en partículas de tamaño coloidal, en lugar de partículas de sulfuro metálico mayores que comprenden una gran cantidad de compuestos de sulfuro metálico unidos entre sí. Por otro lado, el hecho de no mezclar íntimamente la composición precursora soluble en aceite en la materia prima antes de la descomposición del precursor da como resultado la formación de partículas de catalizador más grandes (es decir, de tamaño micrométrico o superior) que comprende un número relativamente grande de moléculas de sulfuro metálico unidas en lugar de una dispersión molecular o coloidal del catalizador de sulfuro metálico.

A pesar de la naturaleza generalmente hidrófoba de las materias primas de petróleo pesado, debido a que las moléculas de asfaltenos generalmente tienen un gran número de grupos funcionales de oxígeno, azufre y nitrógeno, así como constituyentes metálicos asociados como níquel y vanadio, la fracción de asfalto es significativamente menos hidrófoba y más hidrófila que otros hidrocarburos dentro de la materia prima. Por lo tanto, las moléculas de

asfalteno tienen generalmente una mayor afinidad por el catalizador de sulfuro metálico polar, particularmente cuando están en un estado coloidal o molecular, en comparación con hidrocarburos más hidrófobos en una materia prima de petróleo pesado. Como resultado, una porción significativa de las moléculas de sulfuro metálico polares o partículas coloidales tienden a asociarse con las moléculas de asfalteno más hidrófilas y menos hidrófobas en comparación con los hidrocarburos más hidrófobos de la materia prima. La gran proximidad de las partículas o moléculas de catalizador a las moléculas de asfalteno ayuda a promover reacciones beneficiosas de mejora que implican la formación de radicales libres por craqueo térmico de la fracción de asfalteno. Este fenómeno es particularmente beneficioso en el caso de aceites pesados que tienen un contenido de asfalteno relativamente alto, que de otra forma sería difícil, si no imposible, de mejorar utilizando técnicas de hidroprocesamiento convencionales debido a la tendencia de los asfaltenos a desactivar catalizadores porosos soportados y depositar coque y sedimentos en o dentro del equipo de procesamiento. En el caso de los sistemas convencionales de hidroprocesamiento de lecho fijo, el contenido de asfaltenos generalmente no puede exceder el 10 % en volumen de la materia prima.

De acuerdo con una realización, los átomos de catalizador metálico liberados del compuesto o complejo precursor organometálico reaccionan con el azufre liberado de la materia prima de petróleo pesado durante el calentamiento para producir compuestos catalíticos metálicos que comprenden uno o más tipos de sulfuros metálicos. Un ejemplo no limitante de un catalizador de sulfuro metálico útil que puede emplearse en los procedimientos y sistemas de acuerdo con la invención es el disulfuro de molibdeno. Un ejemplo no limitante de una composición de precursor de catalizador usada para formar disulfuro de molibdeno es 2-etil hexanoato de molibdeno.

El catalizador molecular o coloidal generalmente nunca se desactiva porque no está contenido dentro de los poros de un material de soporte. Además, debido al contacto íntimo con las moléculas de petróleo pesado, las partículas de catalizador molecular o coloidal pueden catalizar rápidamente una reacción de hidrogenación entre los átomos de hidrógeno y los radicales libres formados a partir de las moléculas de petróleo pesado. Aunque el catalizador molecular o coloidal abandona el reactor con el producto mejorado, se reemplaza constantemente por catalizador fresco contenido en la materia prima entrante. Como resultado, las condiciones del procedimiento, el rendimiento y los niveles de conversión permanecen significativamente más constantes en el tiempo en comparación con los procedimientos de lecho fijo que utilizan un catalizador soportado poroso como único catalizador de hidroprocesamiento. Además, debido a que el catalizador molecular o coloidal se dispersa más libremente a lo largo de la materia prima, los que incluye estar íntimamente asociado con asfaltenos, los niveles de conversión y el rendimiento se incrementan de manera significativa o sustancial en comparación con los sistemas convencionales de hidroprocesamiento de lecho fijo.

El catalizador molecular o coloidal dispersado más uniformemente también puede distribuir más uniformemente los sitios de reacción catalítica a lo largo de la cámara de reacción y la materia prima. Esto reduce la tendencia de los radicales libres a reaccionar entre sí para formar moléculas precursoras de coque y sedimentos en comparación con los reactores convencionales de lecho fijo que solo utilizan un catalizador soportado relativamente grande (p.ej., 6,35 mm x 3,175 mm o 6,35 mm x 1,5875 mm), en el que las moléculas de petróleo pesado deben difundirse en los poros del soporte del catalizador para alcanzar los sitios catalíticos activos.

De acuerdo con la invención, un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo existente se puede mejorar aumentando el catalizador soportado con el catalizador coloidal o molecular descrito en el presente documento. La construcción de sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo generalmente cuestan millones de dólares. En lugar de desmantelar tales sistemas, o construir sistemas de hidroprocesamiento completamente nuevos con un gran costo para acomodar materias primas de petróleo pesado de baja calidad que son ricas en asfaltenos y/o fracciones de alto punto de ebullición (por ejemplo, por encima de 523 °C), la presente invención proporciona un procedimiento para modificar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente para que pueda procesar con mayor eficacia las materias primas de petróleo pesado de menor calidad.

De acuerdo con una realización, un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende uno o más reactores de lecho fijo puede mejorarse construyendo uno o más reactores de fase en suspensión nuevos corriente arriba de uno o más reactores de lecho fijo para mejorar preliminarmente una materia prima de petróleo pesado. El nuevo(s) reactor(es) de fase en suspensión incluirá una fase líquida que comprende una materia prima de petróleo pesado y el catalizador coloidal o molecular y una fase gaseosa que comprende hidrógeno gaseoso. La materia prima mejorada preliminarmente producida por uno o más reactores de fase en suspensión en presencia del catalizador coloidal o molecular contendrá una cantidad sustancialmente reducida de asfaltenos y/u otras moléculas que de otro modo serían grandes para entrar en los poros del catalizador soportado poroso utilizado en un reactor de lecho fijo. Esto tiene el efecto de prolongar la vida de los reactores de lecho fijo aguas abajo y/o mejorar la capacidad del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado para tratar materias primas de petróleo pesado de menor calidad que tienen concentraciones más altas de asfaltenos u otras moléculas grandes que de otra manera podrían contaminar o taponar los reactores de lecho fijo y/o el catalizador soportado poroso. El número y/o nivel de conversión de uno o más reactores de la fase de suspensión se puede ajustar dependiendo de la calidad de la materia prima de petróleo pesado que se hidroprocesa.

En lugar de, o además de, construir uno o más reactores de fase en suspensión nuevos corriente arriba de uno o más reactores de lecho fijo como se ha descrito anteriormente, se pueden convertir uno o más reactores de lecho fijo de un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende múltiples reactores de lecho fijo en reactores de fase en suspensión. Esto se lleva a cabo eliminando el catalizador soportado poroso de un reactor

de lecho fijo y reemplazándolo con el catalizador coloidal o molecular descrito en el presente documento. En una realización, el reactor de lecho fijo puede modificarse adicionalmente incorporando una copa de reciclaje, una bomba de reciclaje y una placa de rejilla del distribuidor, tal como se puede encontrar en un reactor de lecho en ebullición convencional, para mejorar la distribución de los reactantes y el calor en todo el reactor.

5 Dado que uno o más lechos protectores situados corriente arriba de uno o más reactores de lecho fijo se convierten en un reactor de fase en suspensión, la materia prima se redirigirá generalmente para evitar el o los lechos protectores antes de introducirse en los reactores convertidos. El material mejorado producido por los reactores convertidos puede redirigirse a continuación al lecho o lechos protectores para eliminar el catalizador coloidal o molecular y/o los contaminantes metálicos dentro del material mejorado antes de introducir el material limpio en uno o más reactores de lecho fijos aguas abajo (por ejemplo, para hidrot ratamiento).

10 En otra realización, un sistema de reactor de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende uno o más reactores de lecho fijo puede mejorarse incorporando un catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de petróleo pesado y luego introduciendo la materia prima en un o varios lechos fijos, generalmente corriente arriba del lecho o lechos protectores, los cuales pueden requerir un nuevo enrutamiento para reubicar la secuencia o el orden de los diversos reactores de lecho fijo. Es de esperar que la incorporación del catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima de petróleo pesado como cocatalizador aumente la vida útil del catalizador soportado poroso en uno o más reactores de lecho fijo, aumentando así el tiempo antes de que el lecho o lechos fijos se retiren con el fin de reemplazar el catalizador soportado gastado con catalizador nuevo. Esto tiene el efecto beneficioso de reducir el tiempo de inactividad y el requisito de catalizador soportado poroso. Los sitios catalíticos distribuidos más uniformemente también aumentan el nivel de conversión, al tiempo que reducen o eliminan la tendencia de los radicales libres a reaccionar juntos para formar precursores de coque y sedimentos.

15 Se incluye un lecho protector aguas abajo de uno o más reactores de fase en suspensión y corriente arriba de uno o más reactores de lecho fijo para eliminar metales y otras impurezas para prolongar la vida útil del catalizador soportado en los reactores de lecho fijo. También está dentro del ámbito de la invención usar el lecho protector para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular de la materia prima mejorada producido por uno o más reactores de fase en suspensión antes de introducirlo en uno o más reactores de lecho fijo. Esto se puede lograr seleccionando un catalizador de lecho protector que sea capaz de dañar el catalizador coloidal o molecular.

20 Un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado de acuerdo con la invención se describe en la reivindicación 37 e incluye el equipo de procesamiento y manipulación corriente arriba y aguas abajo del uno o más reactores de lecho fijo según sea necesario para producir un sistema de hidroprocesamiento deseado.

25 Además del equipo descrito en la reivindicación 37, otros equipos de procesamiento y manipulación pueden incluir además, por ejemplo, una o más de una cámara de precalentamiento, tal como para hacer que la composición de precursor de catalizador bien dispersada se descomponga y/o provoque la liberación de azufre de la materia prima de petróleo pesado que puede combinarse con el metal liberado de la composición precursora del catalizador, un separador en caliente, reactores adicionales de fase en suspensión, otros lechos protectores, reactores de lecho en ebullición adicionales, una torre de destilación atmosférica, una torre de destilación a vacío, un depurador, un sistema de lavado acuoso y conductos y canales para transportar la materia prima de una localización a otra del sistema.

30 Estas y otras ventajas y características de la presente invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención como se expone a continuación.

Breve descripción de los dibujos

35 Para clarificar adicionalmente las anteriores y otras ventajas y características de la presente invención, se hará una descripción más particular de la invención mediante referencia a realizaciones específicas de la misma que se ilustran en los dibujos adjuntos. Se aprecia que estos dibujos representan solo realizaciones típicas de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitativos de su alcance. La invención se describirá y explicará con especificidad y detalles adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos, en los cuales:

40 La Figura 1 representa una estructura química hipotética de una molécula de asfalteno;

45 La Figura 2A es un diagrama esquemático que ilustra un ejemplo de reactor de lecho fijo que puede incorporarse a un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado de acuerdo con la invención;

La Figura 2B es un diagrama esquemático que ilustra un ejemplo de sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo que comprende múltiples reactores de lecho fijo que pueden incorporarse, o mejorarse para producir, un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado de acuerdo con la invención;

50 La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un ejemplo de procedimiento para preparar una materia prima de petróleo pesado para incluir un catalizador molecular o coloidal dispersado en el mismo;

55 La Figura 4 ilustra esquemáticamente moléculas de catalizador o partículas de catalizador de tamaño coloidal asociadas con moléculas de asfalteno;

60 Las Figuras 5A y 5B representan esquemáticamente las vistas superior y lateral de un cristal de disulfuro de molibdeno de aproximadamente 1 nm de tamaño;

La Figura 6 es un diagrama esquemático de un ejemplo de sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo de

acuerdo con la invención que incluye un reactor de fase en suspensión, un separador en caliente y un reactor de lecho fijo;

Las Figuras 7A-7C son diagramas de bloques que ilustran ejemplos de sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo de acuerdo con la invención, en los que las Figuras 7A y 7B son de referencia;

Las Figuras 8A-8D son diagramas de flujo que ilustran ejemplos de procedimientos para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente.

La Figura 9 es un gráfico que compara las conversiones de asfaltenos usando un catalizador coloidal o molecular frente a la utilización de un catalizador soportado poroso;

La Figura 10 es un diagrama esquemático de un sistema piloto de hidroprocesamiento de fase en suspensión/lecho en ebullición usado para comparar un catalizador coloidal o molecular de acuerdo con la invención y un catalizador de lecho en ebullición convencional;

La Figura 11 es un gráfico que compara aumentos en la caída de presión a lo largo del tiempo en el segundo reactor piloto de lecho en ebullición para series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

La Figura 12 es un gráfico que representa la conversión de residuos a diversas horas en funcionamiento para series de prueba que utilizan un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

La Figura 13 es un gráfico que compara la conversión de asfalteno a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas utilizando un catalizador de soporte poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

La Figura 14 es un gráfico que compara la desulfuración a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

La Figura 15 es un gráfico que compara aumentos en la caída de presión a través del segundo reactor de lecho en ebullición piloto a lo largo del tiempo para series de pruebas que usan un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

La Figura 16 es un gráfico que compara la conversión de residuos a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con el catalizador coloidal o molecular.

La Figura 17 es un gráfico que compara la conversión de asfaltenos C₇ a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular.

La Figura 18 es un gráfico que compara la gravedad API del fondo del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular.

La Figura 19 es un gráfico que compara la gravedad API del residuo sin convertir a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas que utilizan un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular.

La Figura 20 es un gráfico que compara el sedimento IP-375 en los fondos del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular;

La Figura 21 es un gráfico que compara la concentración de asfalteno en los fondos del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento o en las series de pruebas utilizando un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular; y

La Figura 22 es un gráfico que compara el MCR en los fondos del separador en caliente a diversas horas en funcionamiento para series de pruebas que utilizan un catalizador soportado poroso solo o en combinación con un catalizador coloidal o molecular.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

I. INTRODUCCIÓN Y DEFINICIONES

La presente invención se refiere al campo de los procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo para mejorar la calidad de una materia prima de petróleo pesado. Dichos procedimientos y sistemas emplean un sistema de doble catalizador que incluye un catalizador de hidroprocesamiento dispersado molecularmente o coloidalmente y un catalizador soportado poroso, contenido generalmente dentro de reactores separados pero alternativamente dentro del mismo reactor o reactores. Los procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo de la invención procesan moléculas de asfalteno de manera más efectiva, reducen o eliminan la formación de precursores de coque y sedimentos, reducen la contaminación del equipo, aumentan los niveles de conversión y catalizan reacciones de mejora beneficiosas que de otro modo no ocurrirían fuera de los poros del catalizador soportado utilizado en reactores convencionales de lecho fijo, y usan de manera más eficiente el catalizador poroso soportado.

La invención se refiere particularmente a procedimientos para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente. Esto implica generalmente comenzar a operar uno o más reactores de fase en suspensión que emplean el catalizador coloidal o molecular descrito en la presente memoria aguas arriba de uno o más reactores de lecho fijo (p.ej., mediante la construcción de uno o más nuevos reactores de fase de suspensión y/o la conversión de

uno o más reactores de lecho fijo en un reactor de fase en suspensión).

5 Las expresiones “catalizador coloidal” y “catalizador coloidalmente disperso” se refieren a partículas de catalizador que tienen un tamaño de partícula que es de tamaño coloidal, por ejemplo, inferior a aproximadamente 100 nm de diámetro, preferentemente inferior a aproximadamente 10 nm de diámetro, más preferentemente inferior a aproximadamente 5 nm de diámetro, y lo más preferentemente inferior a aproximadamente 1 nm de diámetro. La expresión “catalizador coloidal” incluye, pero no se limita a, compuestos de catalizador molecular o molecularmente disperso.

10 Las expresiones “catalizador molecular” y “catalizador molecularmente disperso” se refieren a compuestos de catalizador que están esencialmente “disueltos” o completamente disociados de otros compuestos o moléculas de catalizador en una materia prima de hidrocarburo de petróleo pesado, fracción de líquido no volátil, fracción del fondo, residuo u otra materia prima o producto en la que el catalizador pueda encontrarse. También se refiere a partículas de catalizador muy pequeñas que solo contienen algunas moléculas de catalizador unidas entre sí (por ejemplo, 15 moléculas o menos).

15 Las expresiones “catalizador residual”, “catalizador molecular residual” y “catalizador coloidal residual” se refieren a las moléculas de catalizador o partículas coloidales que quedan con una materia prima mejorada o material cuando se transfieren de un recipiente a otro (por ejemplo, de un reactor de hidrocrackeo a un separador en caliente, otro reactor de hidroprocesamiento, o columna de destilación).

20 La expresión “materia prima acondicionada” se refiere a una materia prima de petróleo pesado en la que una composición de precursor de catalizador soluble en agua se ha combinado y mezclado suficientemente de manera que, tras la descomposición del precursor de catalizador y la formación del catalizador, el catalizador comprenda un catalizador coloidal o molecular disperso dentro de la materia prima.

25 El término “hidrocrackeo” se refiere a un procedimiento cuyo fin primario es reducir el intervalo de ebullición de una materia prima de petróleo pesado y en el que una porción sustancial de la materia prima se convierte en productos con intervalos de ebullición inferiores a los de la materia prima original. El hidrocrackeo generalmente implica la fragmentación de moléculas de hidrocarburo más grandes en fragmentos moleculares más pequeños que tienen un menor número de átomos de carbono y una mayor relación entre hidrógeno y carbono. El mecanismo por el que el hidrocrackeo se produce normalmente implica la formación de radicales libres de hidrocarburos durante la fragmentación, seguido de la protección de los extremos de los radicales libres o restos con hidrógeno. Los átomos de hidrógeno o radicales que reaccionan con los radicales libres de hidrocarburos durante el hidrocrackeo se generan en o por sitios activos del catalizador.

35 El término “hidrotratamiento” se refiere a una operación más suave cuyo fin primario es eliminar impurezas tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales traza de la materia prima y saturar olefinas y/o estabilizar los radicales libres de hidrocarburos haciéndolos reaccionar con hidrógeno en vez de dejar que reaccionen con ellos mismos. El principal objetivo no es cambiar el intervalo de ebullición de la materia prima. El hidrotratamiento se lleva casi siempre a cabo usando un reactor de lecho fijo, aunque también pueden usarse otros reactores de hidroprocesamiento para el hidrotratamiento, un ejemplo de los cuales es un hidrotratador de lecho en ebullición.

40 Por supuesto, el “hidrocrackeo” puede implicar también la eliminación de azufre y nitrógeno de una materia prima, además de la saturación de olefinas y otras reacciones normalmente asociadas al “hidrotratamiento”. Los términos “hidroprocesamiento” e “hidroconversión” se refieren ampliamente tanto a procedimientos de “hidrocrackeo” como de “hidrotratamiento”, que definen extremos opuestos del espectro, y todo lo que existe a lo largo del espectro.

45 Las expresiones “catalizador soportado sólido”, “catalizador soportado poroso” y “catalizador soportado” se refieren a catalizadores que normalmente se usan en sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición y de lecho fijo convencionales, que incluyen catalizadores diseñados principalmente para el hidrocrackeo o la hidrodesmetalización y catalizadores diseñados principalmente para el hidrotratamiento. Tales catalizadores normalmente comprenden (i) un soporte de catalizador que tiene una gran área superficial y numerosos canales o poros interconectados de diámetro irregular y (ii) partículas finas de un catalizador activo tal como sulfuros de cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno dispersos dentro de los poros. Por ejemplo, un catalizador de hidrocrackeo de petróleo pesado fabricado por Criterion Catalyst, el catalizador trilobular Criterion 317, tiene una distribución de tamaño de poro bimodal, oscilando el 80 % de los poros entre 30 y 300 Angstroms con un pico a 100 Angstroms y oscilando el 20 % de los poros entre 1000 y 7000 Angstroms con un pico a 4000 Angstroms. Los poros para el soporte del catalizador sólido son de tamaño limitado debido a la necesidad de que el catalizador soportado mantenga la integridad mecánica para prevenir la excesiva rotura y formación de un exceso de finos en el reactor. Los catalizadores soportados se producen comúnmente como gránulos cilíndricos o sólidos esféricos.

55 La expresión “materia prima de petróleo pesado” se refiere a un crudo pesado, bitumen de arenas petrolíferas, fondo del barril y residuo que queda de los procedimientos de refinación (por ejemplo, fondos del reductor de la viscosidad), y cualquier otro material de calidad más baja que contenga una cantidad sustancial de fracciones de hidrocarburos que tienen alto punto de ebullición (por ejemplo, que hierven a o por encima de 343 °C, más particularmente a o por encima de aproximadamente 524 °C, y/o que incluyen una cantidad significativa de asfaltenos que pueden

desactivar un catalizador sólido soportado y/o producir o tener como resultado la formación de precursores de coque y sedimentos. Ejemplos de las materias primas de petróleo pesado incluyen, pero no se limitan a, petróleo pesado de Lloydminster, bitumen de Cold Lake, bitumen de Athabasca, fondos de columnas atmosféricas, fondos de columnas de vacío, residuo, alquitrán residual, residuo de vacío y fracciones líquidas no volátiles que quedan después de someter el petróleo crudo, el bitumen de arenas asfálticas, carbón licuado, esquisto bituminoso o materias primas de alquitrán de hulla para destilación, separación en caliente, y similares, y que contienen fracciones de mayor punto de ebullición y/o asfaltenos.

La expresión “reactor de hidrocrqueo” se refiere a cualquier recipiente en el que el hidrocrqueo (es decir, la reducción del intervalo de ebullición) de una materia prima en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrocrqueo es el objetivo principal. Los reactores de hidrocrqueo se caracterizan por tener un orificio de entrada en el que puede introducirse materia prima de petróleo pesado e hidrógeno, un orificio de salida del que puede extraerse una materia prima mejorada o material, y energía térmica suficiente para formar los radicales libres de hidrocarburos con el fin de producir la fragmentación de moléculas de hidrocarburo más grandes en moléculas más pequeñas. Ejemplos de los reactores de hidrocrqueo incluyen, pero no se limitan a, reactores de fase en suspensión (es decir, un sistema bifásico gas-líquido), reactores de lecho en ebullición (es decir, un sistema trifásico gas-líquido-sólido), reactores de lecho fijo (es decir, un sistema trifásico que incluye una alimentación de líquido que gotea hacia abajo sobre un lecho fijo de catalizador sólido soportado con hidrógeno que normalmente circula en paralelo, pero posiblemente en contracorriente en algunos casos).

La expresión “temperatura de hidrocrqueo” se refiere a una temperatura mínima requerida para efectuar el hidrocrqueo significativo de una materia prima de petróleo pesado. En general, las temperaturas de hidrocrqueo estarán preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 410 °C a aproximadamente 460 °C, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 420 °C a aproximadamente 450 °C y lo más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 430 °C a aproximadamente 445 °C. Se apreciará que la temperatura requerida para efectuar el hidrocrqueo puede variar dependiendo de las propiedades y la constitución química de la materia prima de petróleo pesado. La intensidad del hidrocrqueo también puede conferirse variando la velocidad espacial de la materia prima, es decir, el tiempo de residencia de la materia prima en el reactor, mientras que se mantiene el reactor a una temperatura fija. Normalmente se requieren una temperatura del reactor más suave y velocidad espacial de la materia prima más larga para la materia prima de petróleo pesado con alta reactividad y/o alta concentración de asfaltenos.

La expresión “reactor de hidrocrqueo de fase en suspensión gas-líquido” se refiere a un reactor de hidroprocesamiento que incluye una fase líquida continua y una fase dispersa gaseosa que forma una “suspensión” de burbujas gaseosas dentro de la fase líquida. La fase líquida normalmente comprende una materia prima de hidrocarburo que puede contener una baja concentración de un catalizador coloidal o catalizador de tamaño molecular, y la fase gaseosa normalmente comprende gas hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición vaporizados. La expresión “reactor de hidrocrqueo de suspensión trifásica gas-líquido-sólido” se usa cuando se emplea un catalizador sólido junto con líquido y gas. El gas puede contener hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición vaporizados. La expresión “reactor de fase en suspensión” se refiere en sentido amplio a ambos tipos de reactores (por ejemplo, aquellos con un catalizador coloidal o molecular, aquellos con un catalizador de tamaño micrométrico o de partículas grandes, y aquellos que incluyen ambos). En la mayoría de los casos, se refiere a un reactor que al menos incluye un catalizador coloidal o molecular. Un ejemplo de reactor de fase en suspensión se desvela en la solicitud de EE.UU. N.º de serie 10/225.937, presentada el 22 de agosto de 2002, y titulada “APPARATUS FOR HYDROCRACKING AND/OR HYDROGENATING FOSSIL FUELS”.

El término “asfalteno” se refiere a la fracción de una materia prima de petróleo pesado que normalmente es insoluble en disolventes parafínicos tales como propano, butano, pentano, hexano y heptano y que incluye láminas de compuestos de anillo condensados mantenidos juntos por heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Los asfaltenos incluyen en sentido amplio, un amplio intervalo de compuestos complejos que tienen en cualquier parte de 80 a 160.000 átomos de carbono, con pesos moleculares predominantes, como se ha determinado por técnicas de disolución, en el intervalo de 5.000 a 10.000. Aproximadamente el 80-90 % de los metales en el petróleo crudo están contenidos en la fracción de asfaltenos que, junto con una mayor concentración de heteroátomos no metálicos, convierte a las moléculas de asfalteno en más hidrófilas y menos hidrófobas que otros hidrocarburos en crudo. Una estructura de molécula de asfalteno hipotética desarrollada por A.G. Bridge y colaboradores en Chevron se representa en la Figura 1.

Los términos “mejoran”, “mejorar” y “mejorado”, cuando se usan para describir una materia prima que está siendo o se ha sometido a hidroprocesamiento, o un material o producto resultante, se refieren a uno o más de una reducción en el peso molecular de la materia prima, una reducción en el intervalo del punto de ebullición de la materia prima, una reducción en la concentración de asfaltenos, una reducción en la concentración de los radicales libres de hidrocarburos y/o una reducción en la cantidad de impurezas, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales.

II. PROCEDIMIENTOS Y SISTEMA DE HIDROPROCESAMIENTO DE LECHO FIJO

A. Ejemplo de reactores y sistemas de lecho fijo

La Figura 2A representa esquemáticamente un ejemplo de reactor de lecho fijo que se usa para procesar una materia prima de hidrocarburos y que puede ser parte de un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo que se puede mejorar de acuerdo con la invención. Más particularmente, la Figura 2A representa esquemáticamente un reactor de lecho fijo 10 convencional que incluye un orificio de entrada 12 en la parte superior del reactor de lecho fijo 10 a través del cual se introducen una materia prima de petróleo pesado 14 y gas hidrógeno presurizado 16, y un orificio de salida 18 en el parte inferior del reactor de lecho fijo 10 a través del cual se extrae la materia prima mejorada 20.

El reactor de lecho fijo 10 incluye además una pluralidad de lechos de catalizador 22 apilados verticalmente y espaciados que comprenden un catalizador de hidroprocesamiento soportado poroso cargado 24. Sobre cada lecho de catalizador 22 hay una rejilla del distribuidor 26, que ayuda a distribuir más uniformemente el flujo de la materia prima 14 aguas abajo a través de los lechos de catalizador 22. Existen zonas libres de catalizador 28 encima y debajo de cada lecho de catalizador 22. Se pueden proporcionar orificios auxiliares 30 en el centro y/o fondo del reactor de lecho fijo 10 a través de los cuales se puede introducir aceite refrigerante o templado con hidrógeno 32 para enfriar el calor generado por las reacciones de hidroprocesamiento, controlar la velocidad de reacción, y de ese modo ayudar a prevenir la formación de precursores de coque y sedimentos y/o un exceso de gas.

Durante la operación, el catalizador soportado 24 nunca se mueve, reemplaza o regenera. Como resultado, los reactores de lecho fijo convencionales tales como el reactor de lecho fijo 10 han disminuido progresivamente la conversión y/o requieren una temperatura y presión incrementadas para mantener un nivel de conversión dado. Como se analizará a continuación, una forma de prolongar la vida de un reactor de lecho fijo es colocar un reactor de "lecho protector" aguas arriba de un reactor de lecho fijo que, en esencia, actúa como un reactor de sacrificio para eliminar tantas impurezas como sea posible que puedan contaminar el catalizador dentro del reactor de lecho fijo. El lecho protector se desconecta y se regenera con catalizador nuevo con mucha mayor frecuencia que los reactores de lecho fijo aguas abajo. Se pueden proporcionar varios lechos protectores de modo que un lecho protector permanezca operativo mientras que otro lecho protector se desconecta para la regeneración mediante el reemplazo del catalizador.

La Figura 2B representa esquemáticamente el sistema EXXON RESIDfining®, identificado como sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo 100, que es un ejemplo de un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo que puede mejorarse de acuerdo con la invención. Otros sistemas comerciales de hidroprocesamiento de lecho fijo incluyen el sistema de hidrotreatment Chevron RDS/VRDS, el sistema Hyvahl de Axens y el sistema Unicracking de UOP® y Unocal®, cada uno de los cuales se puede mejorar de acuerdo con la invención. El sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo 110 incluye tres reactores de lecho fijo 110 en serie para mejorar una materia prima de petróleo pesado 114. El primer reactor de lecho fijo 110a es un lecho protector que emplea un catalizador de desmetalización para eliminar metales de la materia prima que pudiera taponar o provocar la contaminación del catalizador soportado poroso dentro de los reactores de lecho fijo aguas abajo 110b y 110c.

La materia prima 114 se pasa a través de un filtro 118 y se introduce en la parte superior del reactor de lecho protector 110a junto con gas hidrógeno 116 que se pasa preliminarmente a través de un calentador 120. La materia prima desmetalizada 122a extraída del fondo del reactor de lecho protector 110a se introduce en el parte superior del primer reactor principal de lecho fijo 110b, que es uno de los dos principales reactores de hidroprocesamiento. La materia prima mejorada 122b extraída del fondo del primer reactor de hidroprocesamiento de lecho fijo principal 110b se introduce en la parte superior del segundo reactor de hidroprocesamiento de lecho fijo principal 110c.

La materia prima mejorada 122c del segundo reactor de hidroprocesamiento de lecho fijo principal 110c se envía a un separador de alta temperatura 124a, que separa las fracciones volátil y no volátil. La fracción volátil 126a se envía luego a un separador de baja temperatura 124b, que separa las fracciones gaseosa y líquida. La fracción gaseosa 128 se introduce en un absorbente de sulfuro de hidrógeno 130 para eliminar amoníaco y producir gas de reciclado de hidrógeno 116a, que se combina con hidrógeno de relleno 116b para formar la corriente de gas de hidrógeno 116 que se combina con la materia prima y se introduce en el lecho protector 110a, como se ha descrito antes.

La fracción líquida 132a del separador de alta temperatura 124a se combina con la fracción líquida 132b del separador de baja temperatura 124b para formar una única corriente de líquido 132 que se introduce en un fraccionador de producto 134. El fraccionador de producto separa la corriente líquida 132 en varias fracciones, incluidos el gas combustible y la nafta, el destilado y el petróleo pesado desulfurado.

B. Preparación y características del catalizador coloidal o molecular

Los procedimientos y sistemas de la invención para mejorar una materia prima de petróleo pesado incluyen la etapa preliminar de, o subsistema para, preparar una materia prima de petróleo pesado de manera que tenga un catalizador coloidal o molecular disperso en su interior, un ejemplo que se ilustra esquemáticamente en el diagrama de flujo representado en la Figura 3. De acuerdo con una realización, una composición de precursor de catalizador

soluble en aceite se mezcla previamente con una corriente de hidrocarburo diluyente para formar una mezcla de precursor diluida. La preparación de una materia prima de petróleo pesado para incluir un catalizador coloidal o molecular también forma parte de los ejemplos de procedimientos para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente, como se analiza más detalladamente a continuación

5 El precursor de catalizador soluble en aceite tiene preferentemente una temperatura de descomposición en un intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 350 °C, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C y lo más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 250 °C. Ejemplos de composiciones de precursor de catalizador incluyen complejos o compuestos organometálicos, más específicamente, compuestos solubles en aceite o complejos de metales de transición y ácidos orgánicos. Un precursor de catalizador actualmente preferido de acuerdo con la invención es 2-etilhexanoato de molibdeno (también comúnmente conocido como octoato de molibdeno) que contiene 15 % en peso de molibdeno y que tiene una temperatura de descomposición o intervalo lo suficientemente alto para evitar la descomposición sustancial cuando se mezcla con una materia prima de petróleo pesado a una temperatura por debajo de aproximadamente 250 °C. Otras composiciones de precursor de acuerdo con la invención incluyen naftanato de molibdeno, naftanato de vanadio, octoato de vanadio, hexacarbonilo de molibdeno, hexacarbonilo de vanadio y pentacarbonilo de hierro. Un experto en la materia puede, siguiendo la presente divulgación, seleccionar un perfil de temperatura de mezclado que dé como resultado una mezcla íntima de una composición de precursor seleccionada sin una descomposición sustancial antes de la formación del catalizador coloidal o molecular.

20 Ejemplos de diluyentes de hidrocarburo de acuerdo con la invención son gasoil de vacío (que normalmente tiene un intervalo de ebullición de 360 °C - 524 °C, aceite de decantación o aceite recirculado (que normalmente tiene un intervalo de ebullición de 360 °C - 550 °C y gasoil ligero (que normalmente tiene un intervalo de ebullición de 200 °C - 360 °C.

25 La relación entre composición de precursor de catalizador y diluyente de aceite de hidrocarburos está preferentemente en un intervalo de aproximadamente 1:500 a 1:1, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 1:150 a aproximadamente 1:2, y lo más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 1:100 a 1:5 (por ejemplo, 1:100, 1:50, 1:30 o 1:10).

30 La composición de precursor de catalizador se mezcla ventajosamente con el diluyente de hidrocarburo a una temperatura por debajo de la cual una porción significativa de la composición de precursor de catalizador empieza a descomponerse a una temperatura en un intervalo de 25 °C a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 50 °C a 200 °C, y más preferentemente en un intervalo de 75 °C a 150 °C, para formar la mezcla de precursor diluida. Se apreciará que la temperatura real a la que normalmente se forma la mezcla de precursor diluida depende en gran medida de la temperatura de descomposición de la composición de precursor particular que se utiliza. La composición de precursor se mezcla preferentemente con el diluyente de aceite de hidrocarburos durante un periodo de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos, preferentemente en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, y más preferentemente en un intervalo de 20 segundos a 5 minutos. El tiempo de mezcla real depende, al menos en parte, de la temperatura (es decir, que afecta la viscosidad de los fluidos) y la intensidad de mezcla. La intensidad de mezcla depende, al menos en parte, del número de etapas, por ejemplo, para la mezcladora estática en línea. La patente US-5.578.197 concedida a Cyr y col. describe un procedimiento por el cual se mezcló 2-etilhexanoato de molibdeno con residuo de columna de vacío de bitumen durante 24 horas antes de calentar la mezcla resultante en un recipiente de reacción para formar el compuesto de catalizador y para efectuar el hidrocrackeo (véase la col. 10, líneas 4-43). Mientras que la mezcla de 24 horas en un entorno de prueba puede ser completamente aceptable, tales tiempos de mezcla tan largos pueden hacer que ciertas operaciones industriales sean prohibitivamente caras.

45 Ahora se ha descubierto que mezclar previamente la composición de precursor con un diluyente de hidrocarburo antes de combinar la mezcla de precursor diluida con la materia prima de petróleo pesado ayuda enormemente a mezclar a fondo e íntimamente la composición de precursor dentro de la materia prima, particularmente en el periodo de tiempo relativamente corto requerido para que las operaciones industriales a gran escala sean económicamente viables. La formación de una mezcla de precursor diluida acorta el tiempo de mezcla global (1) reduciendo o eliminando las diferencias en la solubilidad entre la composición de precursor de catalizador más polar y la materia prima de petróleo pesado, (2) reduciendo o eliminando las diferencias en la reología entre la composición de precursor de catalizador y la materia prima de petróleo pesado, y/o (3) rompiendo las moléculas de precursor de catalizador para formar un soluto dentro de un diluyente de aceite de hidrocarburos que está mucho más fácilmente disperso dentro de la materia prima de petróleo pesado. Es particularmente ventajoso primero formar una mezcla de precursor diluida en el caso en el que la materia prima de petróleo pesado contenga agua (por ejemplo, agua condensada). De no ser así, la mayor afinidad del agua por la composición de precursor de catalizador polar puede producir aglomeración localizada de la composición de precursor, produciendo mala dispersión y la formación de partículas de catalizador de tamaño micrométrico o más grandes. El diluyente de aceite de hidrocarburos está preferentemente sustancialmente libre de agua (es decir, contiene menos de aproximadamente 0,5 % de agua) para prevenir la formación de cantidades sustanciales de partículas de catalizador de tamaño micrométrico o mayores.

60 La mezcla de precursor diluida se combina a continuación con la materia prima de petróleo pesado y se mezcla durante un tiempo suficiente y de un modo tal que se disperse la composición de precursor de catalizador en toda la

materia prima con el fin de obtener una composición de materia prima acondicionada en la que la composición de precursor está mezclada íntimamente dentro de la materia prima de petróleo pesado. Con el fin de obtener mezcla suficiente de la composición de precursor de catalizador dentro de la materia prima de petróleo pesado de manera que se obtenga un catalizador coloidal o molecular tras la descomposición de la composición de precursor, la mezcla de precursor diluida y la materia prima de petróleo pesado se mezclan preferentemente durante un periodo de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos, preferentemente en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, y más preferentemente en un intervalo de 20 segundos a 3 minutos. El aumento de vigor y/o la energía de cizallamiento del procedimiento de mezcla generalmente reduce el tiempo requerido para efectuar la mezcla completa.

Ejemplos de aparatos de mezcla que pueden usarse para efectuar la mezcla completa de la composición de precursor de catalizador y materia prima de petróleo pesado incluyen, pero no se limitan a, mezcla de alto cizallamiento tal como la mezcla creada en un recipiente con una hélice o agitador de turbina; múltiples mezcladoras estáticas en línea; múltiples mezcladoras estáticas en línea en combinación con mezcladoras de alto cizallamiento en línea; múltiples mezcladoras estáticas en línea en combinación con mezcladoras de alto cizallamiento en línea; múltiples mezcladoras estáticas en línea en combinación con mezcladoras de alto cizallamiento en línea seguidas por una bomba alrededor en el recipiente de estabilización; combinaciones de lo anterior seguido de una o más bombas centrífugas multi-etapa; y una o más bombas centrífugas multi-etapa. De acuerdo con una realización, puede llevarse a cabo la mezcla continua en vez de discontinua usando bombas de alta energía que tienen múltiples cámaras dentro de las que la composición de precursor de catalizador y materia prima de petróleo pesado se agitan y mezclan como parte del propio procedimiento de bombeo. Los anteriores aparatos de mezcla también pueden usarse para los procedimientos de pre-mezcla descritos anteriormente en los que la composición de precursor de catalizador se mezcla con el diluyente de aceite de hidrocarburos para formar la mezcla de precursor de catalizador.

Como alternativa, la mezcla de precursor diluida puede mezclarse inicialmente con 20 % de la materia prima de petróleo pesado, la materia prima de petróleo pesado mezclada resultante puede mezclarse con otro 40 % de la materia prima de petróleo pesado, y el 60 % resultante de la materia prima de petróleo pesado mezclada puede mezclarse con el 40 % restante de petróleo pesado según las buenas prácticas de ingeniería de dilución progresiva para dispersar completamente el precursor de catalizador en la materia prima de petróleo pesado. La adherencia vigorosa al tiempo de mezcla en los dispositivos o procedimientos de mezcla apropiados descritos en el presente documento debe seguir usándose en el enfoque de dilución progresiva.

En el caso de las materias primas de petróleo pesado que son sólidas o extremadamente viscosas a temperatura ambiente, tales materias primas pueden calentarse ventajosamente con el fin de reblandecerlas y crear una materia prima que tenga viscosidad suficientemente baja para permitir la buena mezcla del precursor de catalizador soluble en aceite en la composición de materia prima. En general, el disminuir la viscosidad de la materia prima de petróleo pesado se reducirá el tiempo requerido para efectuar la mezcla minuciosa e íntima de la composición de precursor soluble en aceite dentro de la materia prima. Sin embargo, la materia prima no debe calentarse a una temperatura por encima de la cual se produzca una descomposición significativa de la composición de precursor de catalizador hasta después de la mezcla minuciosa y completa para formar la composición de materia prima mezclada. La descomposición prematura de la composición de precursor de catalizador generalmente produce la formación de partículas de catalizador de tamaño micrométrico o mayores en vez de un catalizador coloidal o molecular. La materia prima de petróleo pesado y la mezcla de precursor diluida se mezclan y acondicionan preferentemente a una temperatura en un intervalo de 25 °C a 350 °C, preferiblemente en un intervalo de 50 °C a 300 °C y más preferentemente en un intervalo de 75 °C a 250 °C, para producir la materia prima acondicionada.

Después de que la composición de precursor de catalizador se haya mezclado bien en toda la materia prima de petróleo pesado de manera que se obtiene la composición de materia prima acondicionada, esta composición se calienta a continuación a una temperatura por encima de la temperatura a la que se produce una descomposición significativa de la composición de precursor de catalizador con el fin de liberar el metal de catalizador de la misma para formar el catalizador activo final. De acuerdo con una realización, se cree que el metal de la composición de precursor forma primero un óxido metálico, que después reacciona con el azufre liberado de la materia prima de petróleo pesado dando un compuesto de sulfuro metálico que es el catalizador activo final. En el caso en el que la materia prima de petróleo pesado incluya azufre suficiente o en exceso, el catalizador activado final puede formarse *in situ* calentando la materia prima de petróleo pesado a una temperatura suficiente para liberar el azufre del mismo. En algunos casos, el azufre puede ser liberado a la misma temperatura a la que se descompone la composición de precursor. En otros casos, puede requerirse calentamiento adicional a mayor temperatura.

Si la composición de precursor de catalizador soluble en agua se mezcla a fondo en toda la materia prima de petróleo pesado, al menos una porción sustancial de los iones metálicos liberados estará suficientemente resguardada o protegida de otros iones metálicos de manera que puedan formar un catalizador molecularmente disperso tras la reacción con azufre para formar el compuesto de sulfuro metálico. En algunas circunstancias, puede producirse aglomeración menor, dando partículas de catalizador de tamaño coloidal. Sin embargo, se cree que si se tiene cuidado al mezclar minuciosamente la composición de precursor en toda la materia prima dará moléculas de catalizador individuales en vez de partículas coloidales. El mezclar simplemente, a la vez que se deja de mezclar suficientemente, la composición de precursor de catalizador con la materia prima normalmente produce la formación de compuestos de sulfuro de metal aglomerados grandes que son de tamaño micrométrico o mayores.

Con el fin de formar el catalizador de sulfuro metálico, la composición de materia prima mezclada se calienta a una temperatura en un intervalo de 275 °C a 450 °C, preferentemente en un intervalo de 350 °C a 440 °C y más preferentemente en un intervalo de 375 °C a 420 °C. De acuerdo con una realización, la materia prima acondicionada se calienta a una temperatura que es aproximadamente 100 °C inferior a la temperatura de hidrocrackeo dentro del reactor de hidrocrackeo, preferentemente aproximadamente 50 °C inferior a la temperatura de hidrocrackeo. De acuerdo con una realización, el catalizador coloidal o molecular se forma durante el precalentamiento antes de introducir la materia prima de petróleo pesado en el reactor de hidrocrackeo. De acuerdo con otra realización, al menos una porción del catalizador coloidal o molecular se forma *in situ* dentro del propio reactor de hidrocrackeo. En algunos casos, el catalizador coloidal o molecular puede formarse a medida que la materia prima de petróleo pesado se calienta a una temperatura de hidrocrackeo previa a o después de introducir la materia prima de petróleo pesado en un reactor de hidrocrackeo. La concentración inicial del metal de catalizador en el catalizador coloidal o molecular está preferentemente en un intervalo de 5 ppm a 500 ppm en peso de la materia prima de petróleo pesado, preferentemente en un intervalo de 15 ppm a 300 ppm, y más preferentemente en un intervalo de 25 ppm a 175 ppm. El catalizador puede llegar a estar más concentrado a medida que las fracciones volátiles se eliminan de una fracción de residuos no volátil.

En el caso en el que la materia prima de petróleo pesado incluya una cantidad significativa de moléculas de asfalto, las moléculas de catalizador o partículas coloidales se asociarán preferencialmente con, o seguirán en estrecha proximidad a, las moléculas de asfalto. El asfalto tiene una mayor afinidad por el catalizador coloidal o molecular ya que las moléculas de asfalto son generalmente más hidrófilas y menos hidrófobas que otros hidrocarburos contenidos dentro de la materia prima de petróleo pesado. Debido a que el catalizador coloidal o molecular tiende a ser muy hidrófilo, las partículas o moléculas individuales tenderán a migrar hacia los restos más hidrófilos o moléculas dentro de la materia prima de petróleo pesado. La Figura 4 representa esquemáticamente moléculas de catalizador, o partículas coloidales "X" asociadas a, o en estrecha proximidad a, las moléculas de asfalto.

Aunque la naturaleza altamente polar del compuesto de catalizador produce o permite que el catalizador coloidal o molecular se asocie a moléculas de asfalto, es la incompatibilidad general entre el compuesto de catalizador altamente polar y la materia prima de petróleo pesado hidrófoba la que exige la mezcla íntima o completa anteriormente mencionada de la composición de precursor de catalizador soluble en agua dentro de la materia prima de petróleo pesado antes de la descomposición del precursor y la formación del catalizador coloidal o molecular. Debido a que los compuestos de catalizador metálico son altamente polares, no pueden dispersarse eficazmente dentro de una materia prima de petróleo pesado en forma coloidal o molecular si se añaden directamente a la misma o como parte de una disolución acuosa o una emulsión de aceite y agua. Tales procedimientos dan inevitablemente partículas de catalizador de tamaño micrométrico o mayores.

Ahora se hace referencia a las Figuras 6A y 6B, que representan esquemáticamente un cristal de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico. La Figura 5A es una vista desde arriba, y la Figura 5B es una vista lateral de un cristal de disulfuro de molibdeno. Las moléculas de disulfuro de molibdeno normalmente forman cristales hexagonales planos en los que capas individuales de los átomos de molibdeno (Mo) se intercalan entre las capas de átomos de azufre (S). Los únicos sitios activos para la catálisis se encuentran sobre los bordes del cristal en los que están expuestos los átomos de molibdeno. Los cristales más pequeños tienen un mayor porcentaje de átomos de molibdeno expuestos en los bordes.

El diámetro de un átomo de molibdeno es aproximadamente 0,3 nm, y el diámetro de un átomo de azufre es aproximadamente 0,2 nm. Un cristal de tamaño nanométrico de disulfuro de molibdeno tiene 7 átomos de molibdeno intercalados entre 14 átomos de azufre. Como mejor se observa en la Figura 6A, 6 de los 7 (85,7 %) átomos de molibdeno totales estarán expuestos en el borde y estarán disponibles para actividad catalítica. Por el contrario, un cristal de tamaño micrométrico de disulfuro de molibdeno tiene varios millones de átomos, estando solo aproximadamente el 0,2 % de los átomos de molibdeno totales expuestos en el borde del cristal y disponibles para actividad catalítica. El 99,8 % restante de los átomos de molibdeno en el cristal de tamaño micrométrico se incorporan dentro del interior del cristal y, por tanto, no están disponibles para la catálisis. Esto significa que las partículas de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico son, al menos en teoría, órdenes de magnitud más eficaces que las partículas de tamaño micrométrico a la hora de proporcionar sitios activos del catalizador.

En términos prácticos, la formación de partículas de catalizador más pequeñas produce más partículas de catalizador y sitios del catalizador más uniformemente distribuidos en toda la materia prima. Un simple cálculo matemático indica que la formación de partículas de tamaño nanométrico en lugar de partículas de tamaño micrométrico producirá aproximadamente 1000^3 (o 1 millón) a 1000^3 (o 1 billón) de veces más partículas dependiendo del tamaño y la forma de los cristales del catalizador. Esto significa que hay aproximadamente 1 millón a 1 billón de veces más puntos o localizaciones dentro de la materia prima donde residen los sitios activos del catalizador. Además, se cree que las partículas de disulfuro de molibdeno de tamaño nanométrico o más pequeñas llegan a asociarse íntimamente con las moléculas de asfalto, como se muestra en la Figura 4. Por el contrario, se cree que partículas de catalizador de tamaño micrométrico o mayores son demasiado grandes para llegar a asociarse íntimamente a o dentro de moléculas de asfalto.

C. Reactores y sistemas de lecho fijo que empelan el catalizador coloidal o molecular

La Figura 6 ilustra esquemáticamente un ejemplo de sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo 400 de acuerdo con la invención. El sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo 400 incluye un reactor de hidrocrackeo de fase en suspensión 402, un separador en caliente 404 y un reactor de lecho fijo 460 aguas abajo del separador en caliente 404. Una materia prima de petróleo pesado 406 se mezcla inicialmente y acondiciona con una composición de precursor de catalizador 408 dentro de un mezclador 410, preferiblemente después de la primera mezcla previa de la composición de precursor 408 con un diluyente como se ha descrito anteriormente. La materia prima acondicionada del mezclador 410 se presuriza mediante una bomba 412, se pasa a través de un precalentador 413 y se alimenta de forma continua o periódica al reactor de fase en suspensión 402 junto con gas hidrógeno 414 a través de un orificio de entrada 418 situado en o cerca de la parte inferior del reactor de fase en suspensión 402. Un canal de reciclado 419, la bomba de reciclado 420 y la placa de rejilla del distribuidor 421 con casquetes de burbujeo en el fondo del reactor de fase en suspensión 402 ayudan a dispersar más uniformemente el hidrógeno 414, representado esquemáticamente como burbujas de gas 422, dentro del materia prima 406. El catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima 406 se representa esquemáticamente como partículas de catalizador 424. Se apreciará que las burbujas de gas 422 y las partículas de catalizador 424 se muestran sobredimensionadas de modo que se pueden ver en el dibujo. En realidad, es probable que sean invisibles a simple vista.

La materia prima de petróleo pesado 406 se mejora catalíticamente en presencia del hidrógeno y del catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión 402 para formar una materia prima mejorada 426, que se retira de forma continua o periódica del reactor de fase en suspensión 402 a través de un orificio de salida 428 situado en o cerca de la parte superior del reactor de fase en suspensión 402 y se introduce en un separador en caliente 404. La materia prima mejorada 426 contiene catalizador residual o molecular, representado esquemáticamente como partículas de catalizador 424' dentro del separador en caliente 404.

El separador en caliente 404 separa la fracción volátil 405, que se retira de la parte superior del separador en caliente 404, de la fracción no volátil 407, que se retira del fondo del separador en caliente 404. De acuerdo con una realización, el separador en caliente es ventajosamente operado a una temperatura dentro de aproximadamente 11 °C la temperatura de hidroprocesamiento dentro del reactor de lecho fijo 430. La fracción no volátil 407 todavía contiene catalizador residual coloidal o molecular 424' y gas hidrógeno residual (representado esquemáticamente como burbujas 422') dispersado en el mismo. Como resultado, las reacciones de hidrogenación beneficiosas entre radicales libres de hidrocarburos que todavía existen o que se forman dentro de la fracción no volátil 407 y el hidrógeno residual 422' pueden ser catalizadas por el catalizador residual coloidal o molecular 424' dentro del separador 404 en caliente. Por lo tanto, no es necesario añadir aceite de templado a la materia prima mejorada adicional 426 para evitar la contaminación del separador en caliente 404.

La fracción no volátil 407 se introduce a continuación en el reactor de lecho fijo 460, directamente o después de pasar opcionalmente la fracción no volátil 407 a través de un aparato de hidroprocesamiento opcional. El reactor de lecho fijo 460 puede diseñarse para realizar reacciones de hidrocrackeo y/o hidrot ratamiento dependiendo de la temperatura de funcionamiento y/o del tipo de catalizador soportado sólido que se utiliza dentro del reactor de lecho fijo 460. El reactor de lecho fijo 460 incluye más particularmente un orificio de entrada 462 en la parte superior a través del cual se introducen la fracción no volátil 407 y el gas hidrógeno adicional 464, y un orificio de salida 466 en la parte inferior a través del cual se extrae una materia prima adicional hidroprocesada 468. El reactor de lecho fijo 460 incluye además una pluralidad de lechos de catalizador 470 apilados verticalmente y espaciados que comprenden un catalizador soportado poroso cargado. Sobre cada lecho de catalizador 470 hay una rejilla del distribuidor 472, que ayuda a distribuir más uniformemente el flujo de materia prima hacia abajo a través de los lechos de catalizador 470. Existen zonas libres de catalizador soportadas 474 por encima y por debajo de cada lecho de catalizador 470. En la medida en que el catalizador coloidal o molecular residual 424' no se elimina preliminarmente por un lecho protector, este permanece disperso por toda la materia prima dentro del reactor de lecho fijo 460, incluyendo los lechos de catalizador 470 y las zonas 474 por encima y por debajo de los lechos de catalizador 470, estando así disponible para promover reacciones de mejora fuera de los poros del catalizador de lecho fijo. Se pueden proporcionar orificios auxiliares 476 en el centro y/o fondo del reactor de lecho fijo 460 a través de los cuales puede introducirse un aceite refrigerante y/o templado con hidrógeno para enfriar el calor generado por las reacciones de hidroprocesamiento, controlar la velocidad de reacción y de ese modo ayudar a prevenir la formación de precursores de coque y sedimentos y/o exceso de gas dentro del reactor de lecho fijo 460.

Las Figuras 7A-7C ilustran además sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo a modo de ejemplo, donde la Figura 7C está de acuerdo con la invención, y las Figuras 7A y 7B son a modo de referencia, incluyendo sistemas mejorados de sistemas de lecho fijo preexistentes. La Figura 7A (como referencia) es un diagrama de caja que ilustra esquemáticamente un ejemplo de sistema de hidroprocesamiento 500 que incluye un reactor de lecho fijo 502 que difiere de un sistema de lecho fijo convencional por la mezcla de una composición de precursor de catalizador 504 con una materia prima de petróleo pesado 506 antes de introducir la materia prima 506 en el reactor de lecho fijo 502 y un aparato aguas abajo 508. El aparato aguas abajo 508 puede comprender uno o más reactores de lecho fijo adicionales, otros reactores de hidrocrackeo o hidroprocesamiento, separadores en caliente, torres de destilación, un lecho protector y similares.

La materia prima de petróleo pesado 506 puede comprender cualquier materia prima y/o fracción de combustible fósil deseada que incluye, pero no se limita a, uno o más de crudo pesado, bitumen de arenas petrolíferas, fondos de las fracciones de barril de petróleo crudo, fondos de torres atmosféricas, fondos de torres de vacío, alquitrán de hulla, carbón licuado y otras fracciones de residuos. De acuerdo con una realización, la materia prima de petróleo pesado 506 incluye una fracción significativa de hidrocarburos de alto punto de ebullición (es decir, a o por encima de 343 °C, más particularmente a o por encima de aproximadamente 524 °C y/o asfaltenos. Los asfaltenos son moléculas complejas de hidrocarburos que incluyen una relación entre hidrógeno y carbono relativamente baja que es el resultado de un número sustancial de anillos condensados aromáticos y nafténicos con cadenas laterales parafínicas (véase la Figura 1). Las láminas que consisten en anillos aromáticos y nafténicos condensados se mantienen juntas por heteroátomos tales como puentes de azufre o nitrógeno y/o polimetileno, enlaces de tioéter y complejos de vanadio y níquel. La fracción de asfaltenos también contiene un mayor contenido de azufre y nitrógeno que el petróleo crudo o el resto del residuo de vacío, y también contiene concentraciones más altas de compuestos formadores de carbono (es decir., que forman precursores de coque y sedimentos).

La composición de precursor de catalizador 504 se mezcla íntimamente con la materia prima 506 antes de introducir la materia prima en el reactor de lecho fijo 502. De acuerdo con una realización, la composición de precursor de catalizador puede premezclarse con una corriente de hidrocarburo diluyente (no mostrada) para formar una mezcla precursora diluida que luego se mezcla con la materia prima de petróleo pesado 506. El catalizador coloidal o molecular se puede generar antes de introducir la materia prima 506 en el reactor de lecho fijo 502 y/o generar *in situ* dentro del reactor de lecho fijo 402. De esta manera, el reactor de lecho fijo 502 dentro del sistema de hidroprocesamiento 500 emplea un catalizador coloidal o molecular, que proporciona los beneficios descritos anteriormente (p.ej., promueve reacciones de mejora beneficiosas que implican a asfaltenos u otras moléculas de hidrocarburos grandes que son demasiado grandes para difundirse en los poros de un catalizador soportado poroso y proporciona un catalizador de hidroprocesamiento en lo que de otro modo constituirían zonas libres de catalizador inherentes en un reactor de lecho fijo y aparato aguas abajo 508).

La Figura 7B (como referencia) es un diagrama de caja que ilustra esquemáticamente un ejemplo de sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo 600 que incluye un reactor de fase en suspensión 610 aguas arriba de un reactor de lecho fijo 602 y un aparato aguas abajo 608. El reactor de fase en suspensión 610 puede comprender un reactor de lecho previamente operativo que ha sido convertido en un reactor de fase en suspensión o puede comprender un reactor de nueva construcción dentro del sistema de hidroprocesamiento 600. La composición de precursor de catalizador 604 se mezcla íntimamente con la materia prima de petróleo pesado 606 antes de introducir la materia prima 606 en la fase de reactor en suspensión 610. El reactor de fase en suspensión 610 produce una materia prima mejorada, que se introduce después en el reactor de lecho fijo 602, directamente o después de un procesamiento adicional (p.ej., uno o más reactores de fase en suspensión adicionales, uno o más separadores en caliente, y/o uno o más reactores de lecho fijo aguas arriba del reactor de lecho fijo 602). El sistema de hidroprocesamiento 600 puede incluir además el aparato aguas abajo 608 según se desee para completar el sistema (p.ej., uno o más de un lecho protector, reactor de hidrotreamiento de lecho fijo, separador en caliente, y similares).

La Figura 7C (la presente invención) es un diagrama de caja que ilustra esquemáticamente un ejemplo de sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo 700 que incluye un reactor de fase en suspensión 710 y un lecho protector 712 aguas arriba de un reactor de lecho fijo 712. La composición de precursor de catalizador 704 se mezcla íntimamente con la materia prima de petróleo pesado 706 antes de introducir la materia prima 706 en el reactor de fase en suspensión 710. El reactor de fase en suspensión 710 produce una materia prima mejorada, que se introduce posteriormente en el lecho protector 712 para eliminar las impurezas que de otro modo podrían acortar la vida del catalizador soportado poroso o de otro modo contaminar el reactor de lecho fijo 702. El lecho protector 712 comprende ventajosamente un reactor de lecho fijo que incluye un catalizador que está especialmente diseñado para eliminar impurezas específicas (p.ej., una o más de impurezas metálicas tales como níquel y vanadio y al menos una porción del catalizador coloidal o molecular). El sistema de hidroprocesamiento 700 puede incluir además el aparato aguas abajo 708 según se desee para completar el sistema.

Cualquiera de los ejemplos de sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo, así como otros, que pueden ser realizados por los expertos en la materia en base a las enseñanzas divulgadas en este documento, pueden comprender equipos completamente nuevos (p.ej., una operación pionera), o pueden integrar uno o más componentes de sistemas de hidroprocesamiento preexistentes. Está dentro del alcance de la invención mejorar un reactor de lecho fijo preexistente o un sistema de hidroprocesamiento para producir un sistema de hidroprocesamiento de acuerdo con la invención.

D. Procedimientos para mejorar un reactor o sistema de lecho fijo existente

Las Figuras 8A-8D muestran diagramas de caja que ilustran esquemáticamente ejemplos de procedimientos para mejorar reactores y sistemas de lecho fijo preexistentes de acuerdo con la invención. La Figura 8A es un diagrama de caja de un ejemplo de procedimiento 800 para mejorar un reactor de lecho fijo preexistente. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende uno o más reactores de lecho fijo, cada uno de los cuales emplea uno o más lechos cargados de un catalizador soportado poroso (p.ej., 1-3). Tales catalizadores generalmente tienen un tamaño de, por ejemplo, 6,35 mm x 3,175 mm o 6,35 mm x 1,5875 mm), e incluyen un material de soporte poroso y sitios de catalizador metálico dispuestos dentro de los

poros del material de soporte. Como se ha descrito anteriormente, las moléculas de materia prima de petróleo pesado, más particularmente los radicales libres de hidrocarburo generados por craqueo térmico, deben difundirse en los poros del catalizador. Como resultado, las moléculas más grandes tales como los asfaltenos que son demasiado grandes para entrar en los poros no se pueden hidroprocesar eficazmente usando el catalizador poroso soportado. Además, los radicales libres de hidrocarburos de cualquier tamaño fuera de los poros del catalizador soportado poroso del reactor de lecho fijo no se pueden hidroprocesar debido a que no están en contacto con las partículas de catalizador metálico.

El sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo en este procedimiento se mejora operando uno o más lechos fijos usando un catalizador coloidal o molecular además del catalizador poroso soportado. El catalizador coloidal o molecular puede generarse dentro de una materia prima de petróleo pesado antes de introducir la materia prima en el reactor de lecho fijo, o la materia prima puede contener una composición de precursor de catalizador bien dispersa que forma el catalizador coloidal o molecular *in situ* dentro de un reactor de lecho fijo. Los ejemplos de procedimientos para preparar el catalizador coloidal o molecular dentro de una materia prima se han descrito con más detalle anteriormente. En esta realización, será ventajoso utilizar un catalizador poroso soportado que esté diseñado para no eliminar una parte sustancial del catalizador coloidal o molecular de la materia prima de petróleo pesado.

Operar el reactor de lecho fijo usando el catalizador coloidal o molecular ayuda inmediatamente a compensar al menos dos deficiencias inherentes en el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente antes de la mejora de acuerdo con la invención. En primer lugar, el catalizador coloidal o molecular permanece dentro de la materia prima de petróleo pesado a medida que pasa a través de zonas por encima y por debajo de los lechos de catalizador antes de la mejora. Como resultado, el catalizador coloidal o molecular cataliza reacciones de mejora beneficiosas de la materia prima en toda la cámara de reacción, no solo dentro de los lechos de catalizador cargados que comprenden el catalizador soportado. Los radicales libres formados en cualquier lugar de la cámara de reacción, e incluso dentro del equipo de procesamiento aguas abajo (p.ej., separadores en caliente), se pueden cubrir con hidrógeno dondequiera que exista el catalizador coloidal o molecular dentro de la materia prima. En segundo lugar, los asfaltenos y otras moléculas de hidrocarburos que son demasiado grandes para entrar en los poros del catalizador soportado, así como las moléculas de hidrocarburos que de otra manera no se difundirían en los poros del catalizador de lecho fijo, pueden ser hidroprocesados por el catalizador coloidal o molecular. El uso del catalizador coloidal o molecular aumenta los niveles de conversión de la materia prima, disminuye la contaminación del reactor o reactores de lecho fijo y/u otro equipo de procesamiento, y prolonga la vida útil del catalizador poroso soportado.

La Figura 8B es un diagrama de caja de un ejemplo de procedimiento 802 para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende múltiples reactores de lecho fijo. Debe entenderse que operar y mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo que comprende múltiples reactores de lecho fijo como se ilustra en la Figura 8B no es mutuamente exclusivo para operar y mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se describió anteriormente con respecto a la Figura 8A. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende múltiples reactores de lecho fijo que usan un catalizador poroso soportado dentro de cada reactor. El sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo se mejora mediante la introducción de un catalizador coloidal o molecular en uno o más de los reactores de lecho fijo. De acuerdo con una realización, cada uno de los reactores de lecho fijo aguas arriba de cualquier lecho o lechos protectores en el sistema de hidroprocesamiento mejorado emplea tanto un catalizador poroso soportado como el catalizador coloidal o molecular.

De acuerdo con otra realización, el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo también se modifica eliminando al menos una porción del catalizador poroso soportado de al menos uno de los reactores de lecho fijo. La eliminación de todo el catalizador soportado poroso de un reactor de lecho fijo particular y el uso del catalizador coloidal o molecular en su lugar lo convierte efectivamente en un "reactor de fase en suspensión", como se ha definido ese término en este documento. Operar un reactor de fase en suspensión aguas arriba de uno o más reactores de lecho fijo permite una mejora beneficiosa de la materia prima mediante el catalizador coloidal o molecular antes de introducir la materia prima mejorada en uno o más reactores de lecho fijo. Esto es particularmente beneficioso en el caso en que la materia prima inicialmente incluye una cantidad relativamente alta de asfaltenos (p.ej., mayor que 10 %) u otras moléculas de hidrocarburo grandes que son demasiado grandes para entrar en los poros del catalizador de lecho fijo. El catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión descompone ventajosamente una parte sustancial de los asfaltenos y/u otras moléculas de hidrocarburos grandes en moléculas más pequeñas que son más capaces de difundirse en los poros del catalizador soportado utilizado en uno o más reactores de lecho fijo aguas abajo del reactor de fase en suspensión. El resultado es una mayor conversión de la materia prima, una menor contaminación del equipo y una mayor vida útil del catalizador soportado.

La Figura 8C es un diagrama de caja de un ejemplo de procedimiento 804 para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende al menos un reactor de lecho fijo. Debe entenderse que operar y mejorar al menos un reactor de lecho fijo como se ilustra en la Figura 8C no es mutuamente exclusivo para operar y mejorar un reactor de lecho fijo de acuerdo con la Figura 8A o el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se describe con relación a la Figura 8B. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende al menos un reactor de lecho fijo que usa un

catalizador soportado poroso.

El sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo se mejora operando uno o más reactores de fase en suspensión usando un catalizador coloidal o molecular aguas arriba del uno o más reactores de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente. Esto puede lograrse construyendo uno o más reactores de fase en suspensión nuevos aguas arriba de uno o más reactores de lecho fijo preexistentes, que es similar en efecto a la conversión de un reactor de lecho fijo preexistente en un reactor de fase en suspensión de acuerdo con una de las realizaciones del procedimiento de la Figura 8B. Un beneficio de la construcción de uno o más reactores de fase en suspensión aguas arriba de los reactores de lecho fijo preexistentes es que permite mantener el mismo número de reactores de lecho fijo que existían previamente dentro del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente. También permite diseñar y adaptar el uno o más reactores de fase en suspensión a las especificaciones deseadas. Está dentro del ámbito de la invención que un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado incluya tanto un reactor de fase en suspensión de nueva construcción como uno que se ha convertido a partir de un reactor de lecho fijo.

La Figura 8D es un diagrama de caja de un ejemplo de procedimiento 806 para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende uno o más reactores de lecho fijo de una manera diseñada expresamente para prolongar la vida del catalizador soportado dentro de uno o varios reactores de lecho fijo aguas abajo de un reactor de fase en suspensión. Debe entenderse que operar y mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se ilustra en la Figura 8D no es mutuamente exclusivo para operar y mejorar uno o más reactores de lecho fijo como se describió anteriormente con respecto a las Figuras 8A-8C. La primera etapa o acto implica operar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende al menos un reactor de lecho fijo que usa un catalizador soportado poroso.

Como en los ejemplos relacionados con las Figuras 8B y 8C, el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo se mejora inicialmente comenzando a operar uno o más reactores de fase en suspensión usando un catalizador coloidal o molecular aguas arriba de al menos un reactor de lecho fijo. Después de mejorar la materia prima en el uno o más reactores de fase en suspensión, la materia prima mejorada se pasa primero a través de un lecho protector para eliminar al menos las impurezas metálicas antes de introducir la materia prima limpia en uno o más reactores de lecho fijo. El lecho protector puede diseñarse para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular de la materia prima antes de introducir la materia prima en uno o varios reactores de lecho fijo aguas abajo del lecho protector.

En comparación con los procedimientos convencionales de hidroprocesamiento de lecho fijo, que solo son capaces de niveles de conversión de aproximadamente 25 % o menos, los procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorados de la presente invención preferiblemente alcanzan niveles de conversión de al menos aproximadamente 50 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 65 %, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 80 %. El uso del catalizador coloidal o molecular puede alcanzar niveles de conversión de hasta aproximadamente 95 %. Además, mientras que los sistemas de lecho fijo convencionales generalmente tienen un nivel de conversión inferior para la fracción de asfaltenos en comparación con la materia prima de petróleo pesado en conjunto, los procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorados mantienen preferiblemente niveles de conversión similares tanto a la fracción de asfaltenos como a la materia prima de petróleo pesado global.

III. ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

Los siguientes estudios de pruebas demuestran los efectos y ventajas del uso de un catalizador coloidal o molecular en lugar de, o además de, un catalizador soportado poroso convencional cuando se hidroprocesa una materia prima de petróleo pesado que incluye una cantidad significativa de asfaltenos.

Ejemplo 1

Se comparó la capacidad de un catalizador coloidal o molecular y un catalizador soportado poroso para convertir la fracción de asfaltenos de una materia prima de petróleo pesado. Se introdujo una materia prima de petróleo pesado que comprendía residuo atmosférico de bitumen de Cold Lake y 300 ppm de un catalizador de disulfuro de molibdeno en forma coloidal o molecular en un sistema de reactor de hidroprocesamiento de fase en suspensión piloto y se operó a diversos niveles de conversión de residuo en porcentaje. El sistema de reactor piloto usado en esta prueba fue similar al mostrado en la Figura 13 (descrita más detalladamente más adelante), excepto que el sistema de reactor piloto solo tuvo un único reactor de fase en suspensión de flujo continuo que tenía un volumen de 1200 ml. El reactor piloto era un tubo hueco y no tenía sistema de recirculación de líquido interno. Los experimentos en planta piloto se llevaron a cabo a 13789,51 kPa de presión de hidrógeno, con una temperatura de reacción por encima del intervalo de 430-450 °C para controlar el nivel de conversión y un caudal de hidrógeno de 141,5 metros cúbicos estándar por barril de petróleo pesado (m³/barril). El porcentaje de conversión de los asfaltenos frente al nivel de conversión global para el material residual si se usa el catalizador coloidal o molecular se representa en el gráfico mostrado en la Figura 9.

El residuo atmosférico de bitumen de Cold Lake también se hidroprocesó usando un catalizador soportado poroso

dentro de un reactor con agitación de flujo continuo gas-líquido-sólido trifásico que se operó a diversos niveles de conversión de residuo en porcentaje. El catalizador soportado poroso estaba contenido dentro de una jaula giratoria y los experimentos se llevaron a cabo a 13789,51 kPa de presión de hidrógeno a una temperatura de reacción entre 420 - 440 °C para controlar el nivel de conversión. En la Figura 9 también se representa un gráfico con el porcentaje de conversión de los asfaltenos frente al nivel de conversión global para el material residual cuando se usa el catalizador soportado poroso.

Según el gráfico de la Figura 9, el estudio comparativo mostró que el porcentaje de conversión de asfaltenos usando el catalizador coloidal o molecular fue el mismo que el porcentaje de conversión del material residual en conjunto. Esto significa que los asfaltenos se convirtieron en materiales de menor punto de ebullición al mismo nivel de conversión que el material residual en conjunto, lo que demuestra que el catalizador coloidal o molecular era tan activo en convertir los asfaltenos como otras moléculas de hidrocarburo residuales. En términos prácticos, el resultado es la formación no progresiva de asfaltenos en la materia prima.

Por el contrario, el porcentaje de conversión de asfaltenos usando el catalizador soportado poroso fue la mitad o menos del porcentaje de conversión de la fracción de residuos en conjunto. Esto significa que el catalizador soportado poroso fue sustancialmente menos eficaz en convertir los asfaltenos que otros hidrocarburos en el material residual, lo más probablemente debido a que los asfaltenos más grandes no son capaces de difundirse dentro de los poros de catalizador tan fácilmente como otras moléculas más pequeñas en el material residual. Como resultado, una proporción mucho mayor de los asfaltenos permaneció sin convertir, y el material residual sin convertir restante contenía una elevada proporción de asfaltenos. Cabría esperar que la producción de un material residual que tiene una concentración cada vez mayor de asfaltenos condujera a la contaminación del catalizador y del equipo, motivo por el cual solo el residuo de la columna de vacío diluido o las materias primas de asfalteno bajos pueden ser hidroprocesados usando sistemas de lecho en ebullición y de lecho fijo convencionales y a un nivel de conversión inferior a 60.

Ejemplo 2

Se introdujo una materia prima de petróleo pesado que comprendía fondos de columnas de vacío de Athabasca (que incluía 21 % en peso de asfaltenos insolubles en pentano) de la planta de Syncrude Canada Ltd. en Alberta, Canadá, con 150 ppm de un catalizador de sulfuro de molibdeno en forma coloidal o molecular, en una planta piloto similar a la mostrada en la Figura 10 que tiene dos reactores de fase en suspensión gas-líquido conectados en serie. Cada reactor tenía un volumen de 2200 ml. El primer reactor se calentó a una temperatura promedio ponderada por debajo de 370 °C y el segundo reactor se calentó a una temperatura promedio ponderada entre 419-445 °C y una velocidad espacial horaria del líquido entre 0,41 y 0,7/h. Los resultados de esta prueba mostraron que la concentración del asfalteno en el residuo residual al 75 % de conversión también era del 21 % en peso, lo que era idéntica a aquella de la materia prima original, confirmando así adicionalmente la capacidad del catalizador coloidal o molecular para convertir la fracción de asfalteno a la misma velocidad que el material residual en conjunto.

Ejemplo 3

Este ejemplo probó la capacidad de un catalizador coloidal o molecular utilizado en un reactor de fase en suspensión de acuerdo la invención para convertir diversos materiales residuales y sus fracciones de asfalteno y azufre a altas velocidades de conversión. La planta piloto usada en este ejemplo fue el mismo reactor tubular de fase en suspensión descrito en el Ejemplo 1. En cada prueba, la materia prima de petróleo pesado se mezcló a fondo con hasta 250 partes por millón del precursor de catalizador durante un periodo de tiempo prolongado antes de introducirse al reactor. La temperatura del reactor se mantuvo entre 430-450 °C para controlar el nivel de conversión. La presión del reactor fue 13789,51 kPa y la velocidad de tratamiento del hidrógeno fue 141,5 metros cúbicos estándar por barril de petróleo pesado. Los resultados de esta prueba se exponen en la Tabla I a continuación:

Tabla I

Materia prima	Bitumen de Athabasca	Fondos de Cold Lake	Mezcla de Maya/lthmus	Mezcla de fondos parafínicos chinos
Conversión de residuo de 523 °C+, % en peso	94	94	63	95
Conversión de asfalteno (ins. en C ₅), % en peso	95	93	67	96
Conversión de azufre, % en peso	78	78	56	92

Esta prueba confirma que un catalizador coloidal o molecular utilizado en un reactor de fase en suspensión según la invención era capaz de convertir la fracción de asfaltenos a esencialmente la misma velocidad que la velocidad de conversión del residuo global, incluso a velocidades de conversión globales muy altas. Esto demuestra la superioridad de los procedimientos y sistemas de hidroprocesamiento desvelados en el presente documento en comparación con los sistemas de lecho fijo convencionales, que no pueden operar a niveles de conversión

superiores a aproximadamente el 25 % cuando se procesan materias primas residuales que tienen una fracción significativa de asfalteno, y sistemas de lecho en ebullición convencionales, que convierten asfaltenos a niveles de conversión sustancialmente menores en comparación con la conversión de residuo global, particularmente a altos niveles de conversión del residuo. Esto muestra que los procedimientos y sistemas de la invención cumplen una necesidad que se sentía desde hace tiempo en la materia y que no había sido resuelta usando los sistemas de hidroprocesamiento convencionales (es decir, que es capaz de convertir materias primas que contienen alto asfalteno a altos niveles de conversión a la vez que convierten la fracción de asfaltenos al mismo nivel de conversión). También es un resultado sorprendente e inesperado dado el hecho de que los catalizadores soportados convencionales existentes y usados durante décadas no pueden convertir los asfaltenos y las fracciones de residuos globales a la misma velocidad, especialmente a altos niveles de conversión globales.

Ejemplo 4

Este ejemplo utilizó la planta piloto mostrada en la Figura 10, que incluía dos reactores de lecho en ebullición conectados en serie y los cuales se usaron para comparar la diferencia entre usar un catalizador en lecho en ebullición soportado poroso ("catalizador EB") por sí mismo cuando se procesa una materia prima de petróleo pesado que contiene asfaltenos y el catalizador EB en combinación con un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular. Se simuló una unidad de lecho en ebullición comercial actualmente en operación en esta prueba piloto. La materia prima para esta prueba fue fondos de columnas de vacío generados a partir de un crudo ruso en una planta comercial en operación, y el catalizador EB se tomó de las existencias de la misma planta comercial. Los fondos de columnas de vacío contenían 90 % en peso de material con un punto de ebullición de 525 °C+ (es decir, superior o igual a 525 °C). Los experimentos comparativos se llevaron a cabo a una temperatura de reacción entre 418-435 °C para controlar el nivel de conversión, una velocidad espacial de 0,26 por hora, una velocidad de alimentación de hidrógeno de 127,4 metros cúbicos estándar por barril de petróleo pesado y una presión de 14478,99 kPa.

Los resultados de este estudio comparativo se representan gráficamente en las Figuras 11-14. El estudio comparativo demostró la capacidad del catalizador coloidal o molecular para convertir los asfaltenos en materiales de menor punto de ebullición a la vez que se prolonga la duración útil del catalizador soportado poroso.

La primera serie (Serie "A") fue una prueba de referencia que simulaba la operación de la unidad comercial actual con el catalizador EB, pero sin el catalizador coloidal o molecular. Para simular las condiciones comerciales reales, se usó una mezcla de un tercio de catalizador EB nuevo y 2/3 de catalizador EB en equilibrio tomados de la planta comercial. La unidad de prueba operó durante 5 días a aproximadamente el 50 % en peso de conversión de residuo (p.e. > 524 °C), y luego durante 4 días al 58-60 % en peso de conversión. Al final del periodo de 9 días, la prueba tuvo que pararse debido a un aumento significativo en la presión a través del segundo reactor mostrado esquemáticamente en la Figura 10. Al final de la serie, los reactores se abrieron, se descargó el catalizador EB y se inspeccionaron las paredes del reactor y todos los accesorios. Se tomaron muestras y se analizaron.

La segunda prueba (Serie "B") fue un duplicado de la Serie "A" usando una carga de catalizador idéntica (es decir, una mezcla de catalizador EB nuevo y en equilibrio), pero con la materia prima acondicionada con 25 a 100 ppm de un catalizador de sulfuro de molibdeno coloidal o molecular (es decir, 50 ppm de 0-120 horas; 100 ppm de 120-195 horas; 100 ppm de 195-270 horas; 50 ppm de 270-340 horas, y 25 ppm más allá de 340 horas). Después de operar durante 8 días a las mismas condiciones que la Serie "A", la conversión aumentó al 70 % y se mantuvo a ese nivel durante 3 días. El nivel de conversión de residuo se redujo entonces de nuevo al 60 % y se mantuvo durante 5 días para confirmar la reproducibilidad de los resultados de la prueba. La Serie "B" se terminó al final de este tiempo, con la observación de que la unidad era completamente operable sin cambio perceptible en la caída de presión a través del segundo reactor mostrado en la Figura 10, incluso después de 16 días en funcionamiento. Al igual que en la primera prueba, los reactores se abrieron y se inspeccionaron después de la parada.

La caída de presión a través del segundo reactor que causó la parada de la Serie "A", pero que no se produjo en la Serie "B", se representa gráficamente en el gráfico de la Figura 11. Como se muestra en la Figura 11, la Serie "A" duró poco más de aproximadamente 220 horas antes de detenerse debido a un aumento espectacular en la caída de presión a través del segundo reactor como resultado de la deposición de sedimento en el reactor (es decir, contaminación del equipo). Una inspección posterior de la serie mostró una contaminación significativa del tamiz en la copa de recirculación de líquido del reactor del segundo reactor, lo que causó el aumento en la caída de presión entre la entrada y la salida del reactor. Por otra parte, la Serie "B" duró aproximadamente 400 horas y solo de detuvo debido a que se habían obtenido todos los datos relevantes, no debido a cualquier contaminación del equipo o aumento de la presión a través del segundo reactor. Una inspección posterior de la serie mostró contaminación mínima del tamiz en la copa de recirculación de líquido del reactor en el segundo reactor, evitando así, o al menos minimizándose, el tipo de aumento de presión diferencial que se produjo en la Serie "A".

El gráfico mostrado en la Figura 12 representa la conversión de residuo frente a las horas en funcionamiento. Durante los primeros 9 días, se pudo hacer un seguimiento muy bueno de las dos series de pruebas. Solo la Serie "B" fue capaz de continuar más de 9 días, sin embargo, como se ha descrito anteriormente. Como se muestra en la Figura 12, cuando el porcentaje de conversión se mantenía a aproximadamente el mismo nivel para ambas series de prueba, la Serie "B" tuvo un porcentaje de conversión sustancialmente mayor de la fracción de residuos. Esto

demonstró que el catalizador coloidal o molecular ayudaba al catalizador EB en la conversión del material residual de la columna de vacío para producir materiales de menor punto de ebullición.

El gráfico representado en la Figura 13 muestra la conversión de asfaltenos (definida en términos de insolubles en heptano) frente al tiempo en funcionamiento a diversos niveles de conversión de residuo. La Serie "B", usando el catalizador coloidal o molecular y el catalizador EB, consiguió aproximadamente dos veces la conversión de asfaltenos que en la Serie "A", usando el catalizador EB solo. Esta mejora significativa en la conversión de asfaltenos es directamente atribuible al uso del catalizador coloidal o molecular debido a que, por lo demás, las dos series de pruebas fueron idénticas. Esta prueba confirma los resultados del Ejemplo 1, que demostró que un catalizador coloidal o molecular es capaz de convertir mucho mejor los asfaltenos en una materia prima de petróleo pesado que un catalizador soportado poroso.

El gráfico representado en la Figura 14 representa el porcentaje de desulfuración del residuo en función del tiempo en comparación con la Serie "A" usando solo el catalizador EB y la Serie "B" usando tanto el catalizador EB como el catalizador coloidal o molecular.

La Tabla II a continuación resume los datos de pruebas sobre la formación de sedimentos como se ha determinado por el Procedimiento IP 375.

TABLA II

IMPACTO DEL CATALIZADOR COLOIDAL O MOLECULAR SOBRE LA FORMACION DE SEDIMENTOS Y LA CONTAMINACIÓN				
Conversión de residuo % en peso	50	60	71	60
Tiempo en funcionamiento horas	0 a 132	133 a 220	204 a 272	272 a 400
SERIE "A": Sedimento % en peso (catalizador EB solo)	0,12-0,22	0,59-0,86	N/A	N/A
SERIE "B": Sedimento % en peso (catalizador EB + catalizador C o M)	0,06-0,15	0,32-0,36	0,72-1,06	0,23-0,35
La Serie A operó durante 220 horas pero tuvo que detenerse cuando la presión diferencial en el segundo reactor aumentó significativamente. No se generaron datos después de 220 horas. Una inspección posterior de la serie mostró contaminación significativa sobre el tamiz de la copa de recirculación de líquido del reactor.				
La Serie B operó durante 400 horas con muy poco cambio en la presión diferencial del reactor. La inspección mostró que el tamiz en la copa de recirculación de líquido del reactor estaba limpio con mínima contaminación.				

Los valores de formación de sedimentos para la Serie "B" fueron aproximadamente la mitad de los de la Serie "A" durante los periodos de tiempo comparativos y las condiciones de reacción. Para la Serie "B", cuando la conversión se redujo del 71 % al 60 % en los últimos 5 días, los valores de sedimentos volvieron al mismo intervalo que en el 60 % de conversión inicial, a pesar de cualquier desactivación del catalizador EB adicional que pudiera haber ocurrido cuando se operaba el reactor al 71 % de conversión. Debido a que el sedimento se redujo significativamente cuando se usó el catalizador coloidal o molecular, la unidad de planta piloto demostró ser menos propensa a la contaminación y taponamiento que cuando solo se usaba el catalizador EB convencional, como se demuestra por la menor caída de presión a través del reactor. Puede extrapolarse que los mismos beneficios de uso del catalizador coloidal o molecular se aplicarían en operaciones a escala comercial. Es decir, se esperaría que la formación de sedimento reducida condujera a menor incrustación del equipo y del catalizador sólido soportado lo que, a su vez, produciría una operación de la unidad más larga y menos mantenimiento cuando el catalizador coloidal o molecular se usara además de, o en combinación con, el catalizador EB.

En resumen, el catalizador coloidal o molecular aumentó sistemáticamente la conversión de asfaltenos en paralelo con la conversión de residuo y redujo la formación de sedimento. Estos resultados demuestran que el catalizador coloidal o molecular aumentó significativamente la transferencia de hidrógeno fuera del catalizador soportado, cubrió los radicales libres y minimizó las reacciones de combinación que implican a radicales libres, como se refleja en la reducción de sedimento a todos los niveles de la conversión de residuo. La reducción de la formación de sedimento reduce la velocidad de desactivación del catalizador soportado. El catalizador soportado es, por tanto, capaz de continuar realizando su función catalítica de eliminar azufre y transferir hidrógeno, produciendo productos de mayor gravedad API.

Ejemplo 5

Se realizó una prueba usando la planta piloto descrita en la Figura 10, excepto que el primer y segundo reactores operaron en un sistema de hidroprocesamiento de fase en suspensión que comprendía un reactor de fase en suspensión que utilizaba 125 partes por millón de un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular. (Los reactores operaron como reactores de "fase en suspensión" en esta prueba en vez de reactores de lecho en ebullición debido a que utilizaron catalizador de lecho en ebullición soportado no poroso). La planta piloto operó a

10342,14 kPa de presión de hidrógeno, siendo el residuo de Athabasca acondicionado alimentado a una velocidad espacial de 0,7 por hora, una velocidad de tratamiento de hidrógeno a 127,42 metros cúbicos estándar por barril de residuo, manteniéndose dentro del primer reactor a menos de 370 °C y manteniéndose dentro del segundo reactor a 441 °C. El producto líquido se recogió y se alimentó a un reactor de lecho protector simulado cargado con un catalizador de desmetalización.

El fin de esta prueba era determinar si un reactor de fase en suspensión que empleaba un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular podría usarse para convertir preliminarmente residuo y fracciones de asfaltenos, así como metales contenidos en las mismas, a sulfuros metálicos, seguido de eliminar cualquier sulfuro metálico, incluyendo el catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular por el lecho protector. Esto permitiría que un reactor de lecho fijo llevara a cabo posteriormente la desulfurización y desnitrógenación de la materia prima preliminarmente convertida sin el riesgo de taponamiento del catalizador de hidrotreatmento por metales originalmente presentes en la materia prima y/o del catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular añadido.

En este estudio, una composición de precursor de catalizador que comprende 2-etilhexanoato de molibdeno (15 % de molibdeno en peso) se diluyó primero a aproximadamente un 1 % en peso de metal molibdeno usando fueloil Número 2 (diésel pesado). Esta composición de precursor diluida se mezcló íntimamente con fondos de columnas de vacío de Athabasca para producir una materia prima acondicionada, que se calentó a 400 °C en un calentador de alimentación para formar el catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular y luego se hidrocraqueó a 440 °C en un reactor de retro-mezcla de fase en suspensión gas-líquido piloto.

El segundo reactor mostrado en la Figura 10 tuvo un volumen efectivo de 2.239 ml, una altura de 4,27 metros y un diámetro interno de 2,95 cm. El reactor piloto tenía una bomba de recirculación externa para circular el líquido del reactor de la parte superior del reactor de nuevo a la entrada del reactor por medio de un bucle externo. La circulación del líquido del reactor permitió la rápida disipación del calor generado por las reacciones de hidroprocesamiento y el mantenimiento de un perfil de temperatura de líquido del reactor homogéneo. En la entrada del reactor, la materia prima nueva y el hidrógeno se unieron con el líquido del reactor recirculado, que luego se sometió a las reacciones de hidrocraqueo.

El efluente tomado del reactor se introdujo en un separador en caliente, que separó el efluente en una corriente caliente de vapor y gaseosa, que se extrajo de la parte superior, y una corriente de producto líquido, que se extrajo del fondo. Después de enfriarse y reducirse la presión a través de separadores aguas abajo posteriores, los productos hidrocraqueados se recogieron como condensados ligeros, líquido del fondo, gas de producto y gas disuelto. El condensado ligero y el líquido de fondo se combinaron como líquido total y se alimentaron al reactor del lecho protector cargado con un catalizador de desmetalización comercial suministrado por WR Grace.

Se utilizaron 140 gramos de catalizador de desmetalización dentro de la unidad de lecho protector. La velocidad de alimentación fue 124 g/h de producto hidrocraqueado del reactor de fase en suspensión. Las condiciones de operación fueron 380 °C a 13789,51 kPa. El caudal de hidrógeno fue 8,49 m³/barril (metros cúbicos estándar por barril – 158,98 litros de alimentación de líquido). Los análisis de metales del producto hidrocraqueado del reactor de fase en suspensión piloto se muestran en la siguiente Tabla III:

Tabla III

Metal	Concentración	
	(Partes por millón en peso (WPPM))	
Níquel	94	
Vanadio	260	
Molibdeno	134	

El análisis de metales después de desmetalizarse el producto usando el catalizador de desmetalización del lecho protector se muestra en la siguiente Tabla IV:

Tabla IV

Metal	WPPM	% en peso extraído
Níquel	4	95,7
Vanadio	5	98,1
Molibdeno	4	97,0

Como se muestra claramente, la desmetalización en lecho fijo produjo la eliminación de la gran mayoría de los metales de la materia prima mejorada formados usando el catalizador coloidal o molecular dentro del reactor de fase en suspensión piloto. Esto muestra que la mejora preliminar de una materia prima de petróleo pesado usando un catalizador coloidal o molecular puede llevarse a cabo satisfactoriamente con el fin de (i) mejorar asfaltenos y otros hidrocarburos residuales de mayor punto de ebullición y (ii) convertir metales en una forma que facilita su eliminación

mediante la desmetalización en el lecho protector para prevenir la contaminación de un reactor de hidrotratamiento de lecho fijo aguas abajo usado para la desulfurización y desnitrificación. El catalizador de desmetalización eliminó tanto el catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular como la fracción de níquel y vanadio existente en la materia prima a aproximadamente la misma velocidad, demostrando así que el catalizador coloidal o molecular podría eliminarse usando el mismo procedimiento de desmetalización que normalmente se usa para eliminar contaminantes metálicos de una materia prima. En vista de esto, un experto en la materia esperaría que la mejora preliminar de una materia prima de petróleo pesado rica en asfaltenos pudiera llevarse a cabo aguas arriba de un reactor de lecho fijo de hidroprocesamiento usando un catalizador coloidal o molecular, por ejemplo, en uno o más de un reactor de fase en suspensión o un reactor de lecho en ebullición, seguido de desmetalización en un lecho protector, con el fin de eliminar o reducir enormemente la contaminación de un reactor de lecho fijo de hidrotratamiento aguas abajo por asfaltenos y/o los metales existentes en la materia prima.

Ejemplo 6

Se usó una planta piloto con dos reactores de lecho en ebullición conectados en serie para comparar la diferencia entre usar un catalizador de lecho en ebullición soportado poroso ("catalizador EB") por sí mismo cuando se procesa una materia prima de petróleo pesado que contiene asfaltenos y el catalizador EB en combinación con un catalizador de disulfuro de molibdeno coloidal o molecular. La planta piloto 900 para esta prueba se representa esquemáticamente en la Figura 10, e incluía un recipiente de mezcla de alto cizallamiento 902 usado para mezclar 2-etilhexanoato de molibdeno (15 % de molibdeno en peso de la composición de precursor de catalizador) en la materia prima para formar una materia prima acondicionada. La materia prima para esta prueba fue 95 % de residuo de Athabasca y 5 % de aceite de decantación de una planta comercial en operación, y el catalizador EB se tomó de las existencias en la misma planta comercial. La materia prima acondicionada se circuló fuera y de nuevo dentro del recipiente de mezcla 902 con una bomba 904. Una bomba de pistón dosificadora de alta precisión 906 extrajo la materia prima acondicionada del bucle y la presurizó a la presión del reactor. A continuación, el hidrógeno 908 se alimentó en la materia prima presurizada y la mezcla resultante se pasó a través de un pre-calentador 910 antes de ser introducida en el primero de los dos reactores de fase en suspensión/lecho en ebullición piloto 912, 912'.

Cada uno de los reactores 912, 912' tuvo un volumen interior de 2200 ml e incluyó un catalizador soportado poroso y un protector de alambre de malla 914 para mantener el catalizador soportado dentro del reactor. La altura de catalizador posicionado en cada reactor se indica por una línea de puntos inferior 916, y el lecho de catalizador expandido durante el uso se indica por una línea de puntos superior 918. El primer reactor se cargó con catalizador en equilibrio del segundo de los dos reactores de LC-Fining en serie, mientras que el segundo reactor se cargó con 1/3 de catalizador nuevo y 2/3 de catalizador en equilibrio del reactor de LC-Fining. Los reactores 912, 912' operaron a una velocidad espacial de 0,28 volúmenes de reactor por hora con 14478,99 kPa de contrapresión. La velocidad de alimentación del hidrógeno fue 127,4 m³/barril, siendo el 60 % introducido en el primer reactor 912 y siendo el 40 % añadido como hidrógeno complementario 920 al material que se transfiere del primer reactor 912 al segundo reactor 912'.

Durante el uso, tanto la materia prima sola (en el caso de la Serie "A" usando un catalizador de lecho en ebullición solo) como la materia prima y el catalizador coloidal o molecular (en el caso de la Serie "B" usando un catalizador de lecho en ebullición y el catalizador coloidal o molecular) se recircularon continuamente desde la parte superior de cada reactor hasta el fondo del reactor de un modo similar a un reactor de lecho en ebullición comercial real que estaba siendo mejorado. La materia prima mejorada del primer reactor 912 se transfirió junto con el hidrógeno complementario al segundo reactor 912' para hidroprocesamiento adicional. El material mejorado adicional del segundo reactor 912' se introdujo en un primer separador en caliente 922 para separar gases y vapores 924 de una fracción de líquido. El líquido 926 del primer separador en caliente se introdujo en un segundo separador en caliente 928 para eliminar gases y vapores adicionales 924', que se mezclaron con aquellos del primer separador en caliente 922 y luego se separaron en gases 930 y condensado 932. Los fondos del separador en caliente 934 se eliminaron del segundo separador en caliente 928.

La primera serie (Serie "A") fue una prueba de referencia que simulaba la operación de la unidad comercial real con el catalizador EB, pero sin el catalizador coloidal o molecular. La segunda prueba (Serie "B") fue un duplicado de la Serie "A", usando una carga de catalizador idéntica (es decir, una mezcla de catalizador EB nuevo y en equilibrio), pero con la materia prima acondicionada con 50 partes por millón de un catalizador de sulfuro de molibdeno coloidal o molecular. Para cada serie, la unidad de prueba operó durante 5 días a una temperatura del reactor de 425 °C, seguido de 4 días a una temperatura de 432-434 °C, y luego 1 día a 440 °C. Se tomaron muestras de los fondos del separador en caliente al final de cada período de 24 horas y se analizaron.

Los resultados de este estudio comparativo se representan gráficamente en las Figuras 15-22. El estudio comparativo demostró la capacidad del catalizador coloidal o molecular para convertir los asfaltenos en materiales de menor punto de ebullición a la vez que se reducía la formación de sedimento en los reactores. Se confirmaron adicionalmente los resultados de los ejemplos anteriores, lo que muestra que la fracción de asfaltenos puede convertirse a la misma velocidad que el material residual global.

El gráfico mostrado en la Figura 15 representa la caída de presión a través del segundo reactor para cada una de las Series "A" y "B" en toda la duración de la prueba. El gráfico mostrado en la Figura 16 representa la conversión de

residuo para las Series "A" y "B" frente a las horas en funcionamiento. En toda la prueba, los niveles de conversión globales para los dos tipos de catalizadores se mantuvieron aproximadamente iguales. Sin embargo, el gráfico mostrado en la Figura 15 muestra una mayor caída de presión a través del segundo reactor para la Serie "A" en comparación con la Serie "B" en toda la prueba después de las primeras 24 horas. El mayor diferencial de presión sugiere una formación significativamente mayor de sedimento en los reactores durante la Serie "A" que en la Serie "B", lo que está de acuerdo con una menor conversión de asfaltenos en la Serie "A".

En realidad, el gráfico representado en la Figura 17 muestra que la conversión de asfaltenos (definida en términos de insolubles en heptano (C₇)) frente al tiempo en funcionamiento a diversos niveles de conversión de residuo fue sustancialmente mayor en la Serie "B" en comparación con la Serie "A". Los niveles de conversión de asfaltenos para cada una de las Series "A" y "B" comenzaron siendo relativamente altos. A partir de aquí, la conversión de asfaltenos para la Serie "B" permaneció alta (es decir, superior a aproximadamente el 85 %, mientras que la conversión de asfaltenos para la Serie "A" disminuyó progresivamente a medida que continuó la prueba. Además, la diferencia entre los niveles de conversión de asfaltenos para las Series "A" y "B" se ampliaron progresivamente a medida que avanzaba la prueba. Esto demuestra que el catalizador coloidal o molecular ayudó enormemente a convertir la fracción de asfaltenos, particularmente con el tiempo, en comparación con el uso de catalizador soportado poroso por sí mismo.

El gráfico representado en la Figura 18 representa la gravedad API de los fondos del separador en caliente para las Series "A" y "B". El gráfico representado en la Figura 19 representa la gravedad API de residuo sin convertir para las Series "A" y "B". Los datos en ambos gráficos concuerdan con el aumento global en la conversión de asfalto en la Serie "B" en comparación con la Serie "A" y la elevada transferencia de hidrógeno al producto mediante el catalizador coloidal o molecular y el catalizador soportado poroso menos desactivado. La reducción en la formación de sedimento permite la desactivación del catalizador soportado, lo que se demuestra claramente por la mayor gravedad API mostrada en las Figuras 18 y 19. Como la gravedad API está directamente relacionada con la calidad y el contenido de hidrógeno, una mayor gravedad API significa mayores contenidos de hidrógeno y menor gravedad específica absoluta.

El gráfico mostrado en la Figura 20 representa el sedimento IP-375 encontrado en los fondos del separador en caliente para cada una de las Series "A" y "B". El gráfico representado en la Figura 24 representa el porcentaje de asfaltenos encontrado en los fondos del separador en caliente para cada una de las Series "A" y "B". El aumento de 2-3 veces en el sedimento encontrado en los fondos del separador en caliente producido en la Serie "A" en comparación con la Serie "B" concuerda con la mayor concentración de asfaltenos encontrada en los fondos del separador en caliente de la Serie "A". Además, aunque la concentración de asfaltenos encontrada en los fondos del separador en caliente de la Serie "B" siguió sustancialmente constante en toda la prueba, los asfaltenos encontrados en los fondos del separador en caliente de la Serie "A" aumentaron progresivamente con el tiempo. Esto muestra que cabría esperar que el uso del catalizador coloidal o molecular ayudara enormemente en el mantenimiento de niveles más estacionarios de asfaltenos en las materias primas procesadas, con una reducción concomitante en la formación de sedimento en comparación con el uso de un catalizador soportado poroso por sí mismo.

El gráfico en la Figura 22 representa el porcentaje en peso del residuo de microcarbón (MCR) encontrado en los fondos del separador en caliente para cada una de las Series "A" y "B". De acuerdo con los datos previos, el MCR en los fondos del separador en caliente para la Serie "B" aumentó en toda la prueba, aunque aumentó inicialmente, luego se estancó en toda la Serie "A".

Los beneficios de añadir el catalizador coloidal o molecular, además del catalizador en lecho en ebullición soportado poroso en comparación con el uso del catalizador en lecho en ebullición por sí mismo, pueden observarse por los siguientes datos adicionales deducidos de la prueba anterior expuestos en la Tabla V:

TABLA V

Catalizador	Catalizador EB	Cat. EB + Cat. C o M	Cambio
Conv a 525 °C+, % en peso	72,8	81,7	8,9
Alimentación C ₁ -C ₃ , % en peso	3,9	5,3	1,4
C ₄ -524 °C, Producto de barril/alimentación del barril	0,77 (34,1° API)	0,88 (36,9° API)	0,11 (2,8° API)
525 °C+, Producto de barril/alimentación del barril	0,25 (5,8° API)	0,16 (4,3° API)	-0,09 (-1,5° API)
Residuo de carbono de Conradson o conversión de MCR	69,3	76,4	7,1
Conv de Asf C ₇ , % en peso	79,8	88,4	8,6
Sedimento después de la prueba de filtración en caliente tras la mezcla del residuo a 525 °C+ con un petróleo crudo ligero	0,03	<0,01	-0,02

ES 2 662 605 T3

Sedimento básico y contenido de agua	0,2	0,1	-0,1
--------------------------------------	-----	-----	------

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente, que comprende:

(a) operar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que comprende uno o más reactores de lecho fijo, cada uno de los cuales comprende una fase de hidrocarburo líquida, un lecho de un catalizador soportado poroso como una fase sólida, y gas hidrógeno como una fase gaseosa;

(b) preparar una materia prima acondicionada mezclando íntimamente una composición de precursor de catalizador organometálico soluble en petróleo que comprende al menos uno de 2-etilhexanoato de molibdeno, naftanato de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno, octoato de vanadio, naftanato de vanadio o pentacarbonilo de hierro en una materia prima de petróleo pesado que comprende al menos uno de petróleo crudo pesado, bitumen de arenas petrolíferas, fondos de torres atmosféricas, fondos de torres de vacío, residuos, fondos del reductor de la viscosidad, alquitrán de hulla, petróleo pesado de esquisto bituminoso, o carbón licuado de forma tal que se forma un catalizador coloidal o molecular cuando la materia prima acondicionada se calienta por encima de la temperatura de descomposición de la composición de precursor del catalizador, en el que (b) comprende;

premezclar, en un premezclador, la composición de precursor de catalizador con un diluyente de petróleo de hidrocarburo que comprende al menos uno de gasóleo de vacío, aceite de decantación, aceite de ciclo o gasóleo ligero a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 250 °C para formar una mezcla de precursor diluida, mezclándose el diluyente de petróleo de hidrocarburo y la composición de precursor de catalizador organometálico durante un período de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos;

a continuación, en un mezclador acondicionador, mezclar la mezcla de precursor diluida con la materia prima de petróleo pesado a una temperatura en un intervalo de 25 °C a 350 °C para formar la materia prima acondicionada, mezclándose la mezcla de precursor diluida y la materia prima de petróleo pesado durante un período de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos;

(c) formar el catalizador coloidal o molecular *in situ* dentro de la materia prima acondicionada calentando la materia prima acondicionada a una temperatura en un intervalo de 275 °C a 450 °C para liberar el sulfuro de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburo portadoras de azufre, para formar, a partir de los átomos de metal liberados de la composición de precursor de catalizador organometálico y del sulfuro de hidrógeno, moléculas de sulfuro metálico y/o partículas de sulfuro metálico de tamaño coloidal, es decir, de menos de 100 nm de tamaño, teniendo inicialmente el metal catalizador en el catalizador coloidal o molecular una concentración en un intervalo de 10 ppm a 500 ppm en peso de la materia prima de petróleo pesado;

(d) formar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado introduciendo la materia prima acondicionada de (b), opcionalmente después de (c), en:

uno o más reactores de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente para producir el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado que comprende uno o más reactores de lecho fijo; u opcionalmente, uno o más reactores de fase en suspensión para producir un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado que comprende uno o más reactores de fase en suspensión situados aguas arriba de uno o más reactores de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente; y

(e) operar el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado para formar una materia prima mejorada.

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, que comprende además:

formar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado que comprende uno o más reactores de fase en suspensión en combinación con el uno o más reactores de lecho fijo construyendo y operando uno o más reactores de fase en suspensión aguas arriba de al menos un reactor de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente, comprendiendo cada reactor de fase en suspensión una fase líquida comprendida por una materia prima de petróleo pesado y un catalizador coloidal o molecular y una fase gaseosa comprendida por gas hidrógeno;

operar el uno o más reactores de fase en suspensión para formar una materia prima mejorada; introducir la materia prima mejorada desde el uno o más reactores de fase en suspensión en al menos un reactor de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente.

3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, que comprende además:

formar un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado convirtiendo al menos un reactor de lecho fijo preexistente en un reactor de fase en suspensión para producir el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado que comprende uno o más reactores de fase en suspensión convertidos en combinación con uno o más reactores de lecho fijo restantes, comprendiendo cada reactor de fase en suspensión una fase líquida comprendida por una materia prima de petróleo pesado y un catalizador coloidal o molecular y una fase gaseosa comprendida por gas hidrógeno;

operar el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado para producir la materia prima mejorada.

4. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente un sistema EXXON RESIDfining®.

5. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo la materia prima de petróleo pesado al menos 5 % en peso de asfaltenos, estando asociada al menos una porción del catalizador coloidal o molecular con al menos una porción de los asfaltenos en la materia prima de hidrocarburo, estando asociado el catalizador coloidal o molecular con los asfaltenos en la materia prima de hidrocarburo promoviendo reacciones entre radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno durante la operación del reactor de lecho en ebullición, reduciendo o eliminando las reacciones entre los radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno la formación de precursores de coque y sedimentos.
6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, estando la relación entre la composición de precursor de catalizador y el diluyente de petróleo de hidrocarburo en un intervalo de 1:500 a 1:1.
7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, estando la relación entre la composición de precursor de catalizador y el diluyente de hidrocarburo en un intervalo de 1:150 a 1:2.
8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, estando la relación entre la composición de precursor de catalizador y el diluyente de hidrocarburo en el intervalo de 1:100 a 1:5.
9. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, mezclando el diluyente de petróleo de hidrocarburo y la composición de precursor de catalizador a una temperatura en un intervalo de 50 °C a 200 °C, mezclando la mezcla de precursor diluida y la materia prima de petróleo pesado a una temperatura en un intervalo de 50 °C a 300 °C, calentando a continuación la materia prima a una temperatura en un intervalo de 350 °C a 440 °C para formar el catalizador coloidal o molecular.
10. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, mezclando el diluyente de petróleo de hidrocarburo y la composición de precursor de catalizador a una temperatura en un intervalo de 75 °C a 150 °C, mezclando la mezcla de precursor diluida y la materia prima de petróleo pesado a una temperatura en un intervalo de 75 °C a 250 °C, calentando a continuación la materia prima a una temperatura en el intervalo de 375 °C a 420 °C para formar el catalizador coloidal o molecular.
11. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, mezclando el diluyente de petróleo de hidrocarburo y la composición de precursor de catalizador durante un período de tiempo en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos, y mezclando la mezcla de precursor diluida y la materia prima de petróleo pesado durante un período de tiempo en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos.
12. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, mezclando el precursor de petróleo de hidrocarburo y la composición de precursor de catalizador durante un período de tiempo en un intervalo de 20 segundos a 3 minutos, y mezclando la mezcla de precursor diluida y la materia prima de petróleo pesado durante un período de tiempo en un intervalo de 20 segundos a 5 minutos.
13. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que (c) ocurre antes de (d).
14. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que (c) ocurre durante o después de (d).
15. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, teniendo inicialmente el metal del catalizador en el catalizador coloidal o molecular una concentración en un intervalo de 25 ppm a 300 ppm en peso de la materia prima de petróleo pesado.
16. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, teniendo inicialmente el metal del catalizador en el catalizador coloidal o molecular una concentración en un intervalo de 50 ppm a 175 ppm en peso de la materia prima de petróleo pesado.
17. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador coloidal o molecular comprende un compuesto de sulfuro de molibdeno.
18. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además eliminar al menos una porción del catalizador soportado poroso de uno o más de los reactores de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado.
19. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además comenzar a operar un reactor de fase en suspensión aguas arriba de al menos un reactor de lecho fijo, comprendiendo el reactor de fase en suspensión la materia prima de petróleo pesado y el catalizador coloidal o molecular como fase líquida y gas hidrógeno como una fase gaseosa.
20. Un procedimiento como se define en la reivindicación 19, comprendiendo el reactor de fase en suspensión un nuevo reactor que se construye aguas arriba del al menos un reactor de lecho fijo.
21. Un procedimiento como se define en la reivindicación 20, comprendiendo el nuevo reactor un canal de reciclado, una bomba de reciclado y una placa de rejilla del distribuidor.

22. Un procedimiento como se define en la reivindicación 19, comprendiendo el reactor de fase en suspensión un reactor de lecho fijo anterior del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente que se ha convertido en el reactor de fase en suspensión del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado eliminando el catalizador poroso soportado del antiguo reactor de lecho fijo.
- 5 23. Un procedimiento como se define en la reivindicación 22, que comprende además redirigir la materia prima de petróleo pesado para desviar inicialmente un lecho protector inicialmente situado aguas arriba del reactor de lecho fijo anterior que se convirtió en el reactor de fase en suspensión para que la materia prima de petróleo pesado se introduzca en el reactor de fase en suspensión antes de introducirse en el lecho protector.
- 10 24. Un procedimiento como se define en la reivindicación 23, eliminando el lecho protector al menos una porción del catalizador coloidal o molecular y las impurezas metálicas de la materia prima mejorada, formándose de este modo un material limpio.
25. Un procedimiento como se define en la reivindicación 24, que comprende además introducir el material limpio del reactor de lecho protector en uno o más reactores de lecho fijo del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente e hidrotrotar el material limpio para formar un producto hidrotrotado.
- 15 26. Un procedimiento como se define en la reivindicación 2, que comprende además:
- introducir la materia prima mejorada del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado en un reactor de lecho protector para eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular y las impurezas metálicas de la materia prima mejorada y formar de este modo un material limpio; e
- 20 introducir el material limpio en uno o más reactores de lecho fijo e hidrotrotar el material limpio para producir un material hidrotrotado.
27. Un procedimiento como se define en la reivindicación 3, que comprende además:
- introducir una materia prima mejorada desde el uno o más reactores de fase en suspensión convertidos en un reactor de lecho protector con el fin de eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular y las impurezas metálicas de la materia prima mejorada y formar de este modo un material limpio; e
- 25 introducir el material limpio en el uno o más reactores de lecho fijo restantes e hidrotrotar el material limpio para producir un material hidrotrotado.
28. Un procedimiento como se define en la reivindicación 27, comprendiendo el reactor de lecho protector parte del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo preexistente.
29. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además:
- 30 transferir la materia prima mejorada desde un reactor de fase en suspensión del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado, junto con catalizador coloidal o molecular residual e hidrógeno, a un separador para separar fracciones gaseosas y volátiles de una fracción de residuos que contiene el catalizador coloidal o molecular residual; y
- 35 reciclar al menos una porción de la fracción de residuos y del catalizador coloidal o molecular residual que permanece en la porción de fracción de residuos reciclada del separador de nuevo al sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado para mejorar adicionalmente la porción de fracción de residuos reciclada y proporcionar catalizador coloidal o molecular reciclado dentro del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado.
30. Un procedimiento como se define en la reivindicación 29, en el que el separador comprende un separador en caliente o una torre de destilación.
- 40 31. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
- en el que la materia prima de petróleo pesado está comprendida por una cantidad sustancial de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 343 °C;
- 45 calentar o mantener la materia prima de petróleo pesado a una temperatura de hidrocrackeo dentro de uno o más reactores de fase en suspensión para producir un material mejorado;
- introducir el material mejorado en un reactor de lecho protector con el fin de eliminar al menos una porción del catalizador coloidal o molecular y las impurezas metálicas de la materia prima mejorada y de este modo formar un material limpio; e
- 50 hidrotrotar el material limpio dentro de uno o más reactores de hidrotrotamiento de lecho fijo para producir un material hidrotrotado.
32. Un procedimiento como se define en la reivindicación 31, logrando el uno o más reactores de fase en suspensión al menos el 50 % de conversión de la materia prima de petróleo pesado, incluyendo al menos el 50 % de conversión de cualquier asfalteno contenido en la misma.

33. Un procedimiento como se define en la reivindicación 31, logrando el uno o más reactores de fase en suspensión al menos el 65 % de conversión de la materia prima de petróleo pesado, incluyendo al menos el 65 % de conversión de cualquier asfalteno contenido en la misma.
- 5 34. Un procedimiento como se define en la reivindicación 31, logrando el uno o más reactores de fase en suspensión al menos el 80 % de conversión de la materia prima de petróleo pesado, incluyendo al menos el 80 % de conversión de cualquier asfalteno contenido en la misma.
35. Un procedimiento como se define en la reivindicación 31, que comprende además:
- 10 transferir el material mejorado de un reactor de fase en suspensión del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado, junto con catalizador residual coloidal o molecular e hidrógeno, a un separador para separar fracciones gaseosas y volátiles de una fracción de residuos que contiene el catalizador coloidal o molecular residual; y
- 15 reciclar al menos una parte de la fracción de residuos y el catalizador coloidal o molecular residual que permanece en la porción de fracción de residuos reciclada del separador de nuevo en el uno o más reactores de fase en suspensión para mejorar adicionalmente la porción de fracción de residuos reciclada y proporcionar catalizador coloidal o molecular reciclado dentro del uno o más reactores de fase en suspensión.
36. Un procedimiento como se define en la reivindicación 35, en el que el separador comprende un separador en caliente o una torre de destilación.
37. Un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo, que comprende:
- 20 una materia prima acondicionada que comprende una materia prima de petróleo pesado que comprende al menos uno de petróleo crudo pesado, bitumen de arenas petrolíferas, fondos de torres atmosféricas, fondos de torres de vacío, residuos, fondos del reductor de la viscosidad, alquitrán de hulla, petróleo pesado de esquisto bituminoso, o carbón licuado y un catalizador coloidal o molecular dispersado en su interior;
- 25 un premezclador configurado para premezclar una composición de precursor de catalizador organometálico que comprende al menos uno de 2-etilhexanoato de molibdeno, naftanato de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno, octoato de vanadio, naftanato de vanadio o pentacarbonilo de hierro con un diluyente de petróleo de hidrocarburo que comprende al menos uno de gasóleo de vacío, aceite de decantación, aceite de ciclo o gasóleo ligero a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 250 °C durante un período de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos para formar una mezcla de precursor diluida; y
- 30 un mezclador de acondicionamiento configurado para mezclar la mezcla de precursor diluida con la materia prima de petróleopetróleo pesado a una temperatura en un intervalo de 25 °C a 350 °C durante un período de tiempo en un intervalo de 1 segundo a 20 minutos para formar una materia prima acondicionada;
- 35 un aparato de calentamiento configurado para calentar la materia prima acondicionada a una temperatura en un intervalo de 275 °C a 450 °C para liberar el sulfuro de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburo portadoras de azufre para formar, a partir de átomos de metal liberados de la composición de precursor del catalizador organometálico y del sulfuro de hidrógeno, moléculas de sulfuro metálico y/o partículas de sulfuro metálico de tamaño coloidal, es decir, de menos de 100 nm de tamaño *in situ* dentro de la materia prima de petróleopetróleo pesado, teniendo inicialmente el metal catalizador en el catalizador coloidal o molecular una concentración en un intervalo de 10 ppm a 500 ppm en peso de la materia prima de petróleopetróleo pesado;
- 40 al menos un reactor de fase en suspensión que comprende una fase de hidrocarburo líquida que comprende una materia prima de petróleopetróleo pesado y un catalizador coloidal o molecular y una fase gaseosa comprendida por gas hidrógeno y que produce un material mejorado a partir de la materia prima de petróleopetróleo pesado;
- 45 al menos un reactor de lecho protector situado aguas abajo del reactor de fase en suspensión que elimina al menos una porción del catalizador coloidal o molecular y las impurezas metálicas de la materia prima mejorada y de ese modo forma un material limpio; y
- al menos un reactor de hidrotratamiento de lecho fijo situado aguas abajo del reactor de lecho protector que hidrata el material limpio para producir un material hidrotratado.
38. Un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se define en la reivindicación 37, comprendiendo la materia prima de petróleopetróleo pesado al menos 5 % en peso de asfaltenos, estando asociada al menos una porción del catalizador coloidal o molecular con al menos una porción de los asfaltenos en la materia prima de hidrocarburo en el reactor de fase en suspensión, promoviendo el catalizador coloidal o molecular asociado con los asfaltenos en la materia prima de petróleopetróleo pesado reacciones entre radicales libres formados a partir de los asfaltenos e hidrógeno dentro del reactor de fase en suspensión, reduciendo o eliminando las reacciones entre los radicales libres formados a partir de los asfaltenos y el hidrógeno la formación de precursores de coque y sedimentos.
- 50 39. Un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se define en la reivindicación 37, comprendiendo el reactor de fase en suspensión un canal de reciclado, una bomba de reciclado y una placa de rejilla del distribuidor.
40. Un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 37 a 39, que comprende además:

- un separador que recibe el material mejorado de un reactor de fase en suspensión del sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo mejorado, junto con catalizador coloidal o molecular residual e hidrógeno, y separa fracciones gaseosas y volátiles de una fracción de residuos que contiene el catalizador coloidal o molecular residual; y
- 5 medios para reciclar al menos una porción de la fracción de residuos y catalizador coloidal o molecular residual en la porción de fracción de residuos reciclada del separador de nuevo al reactor de fase en suspensión para mejorar adicionalmente la porción de fracción de residuos reciclada y proporcionar catalizador coloidal o molecular reciclado dentro del reactor de fase en suspensión.
- 10 41. Un sistema de hidroprocesamiento de lecho fijo como se define en la reivindicación 40, en el que el separador comprende un separador en caliente o una torre de destilación

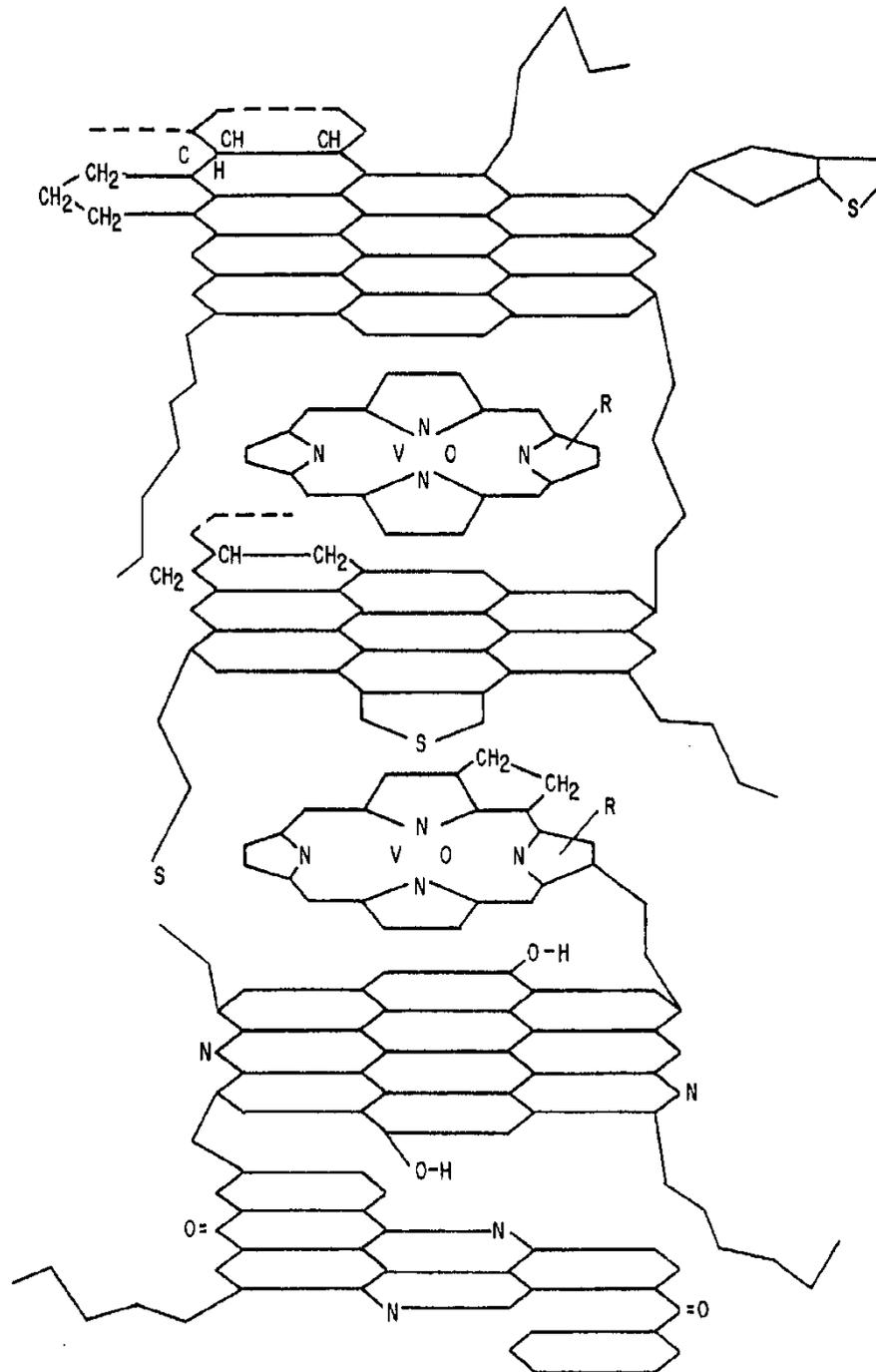


Fig. 1

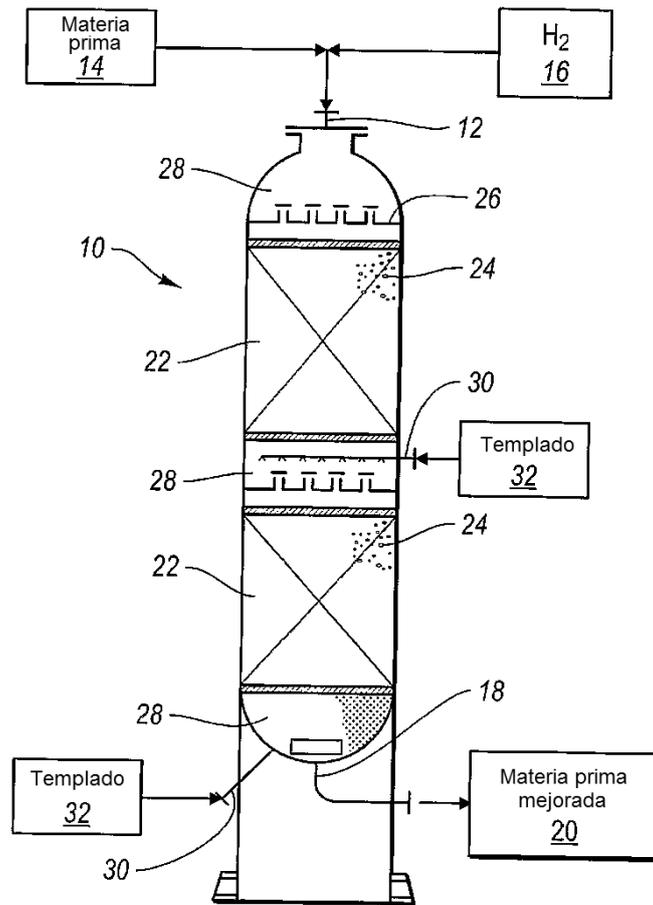


Fig. 2A
(Técnica anterior)

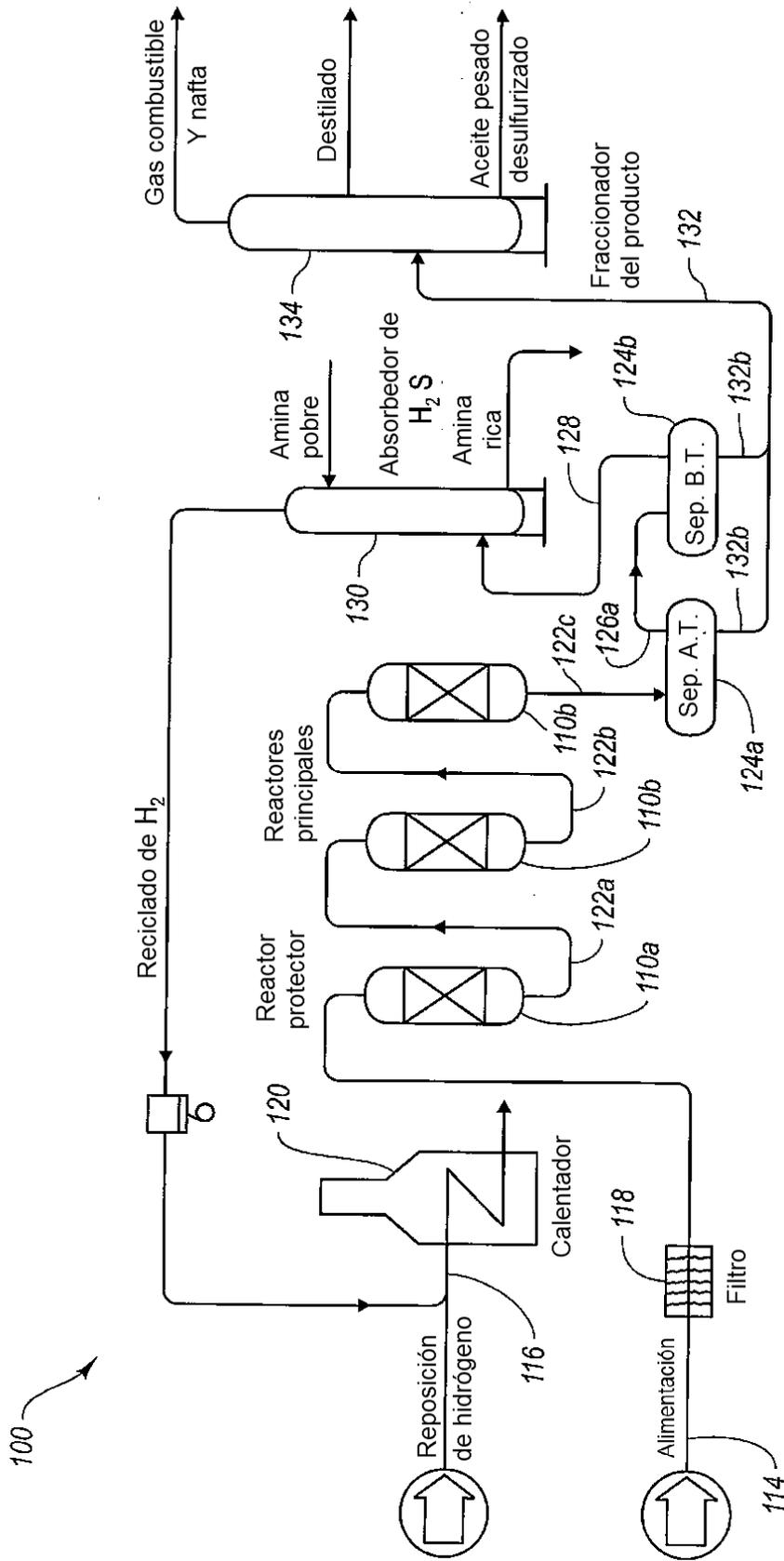


Fig. 2B
(Técnica anterior)

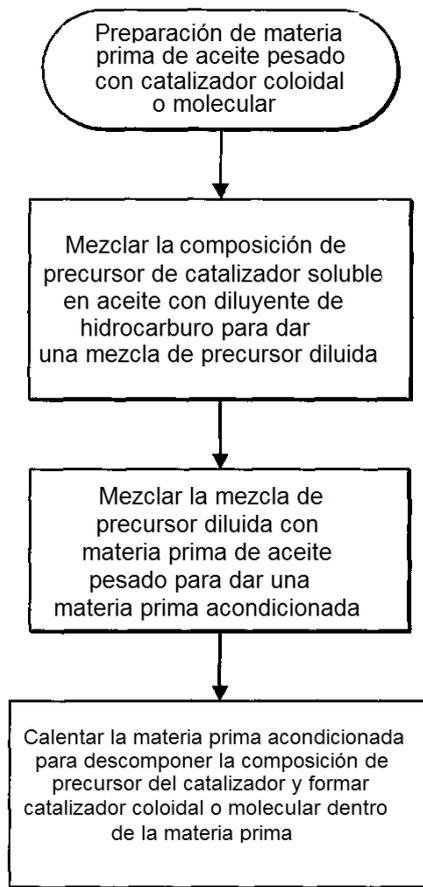


Fig. 3

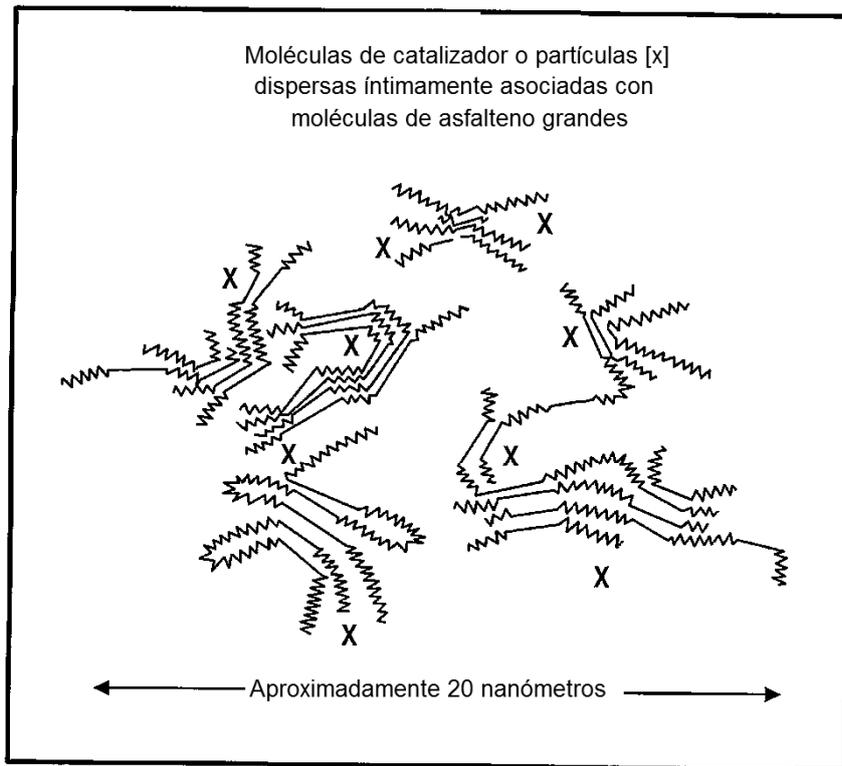


Fig. 4

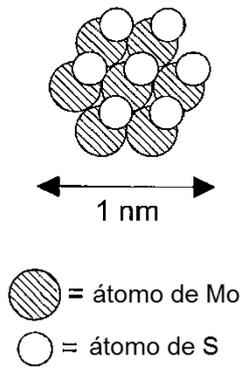


Fig. 5A

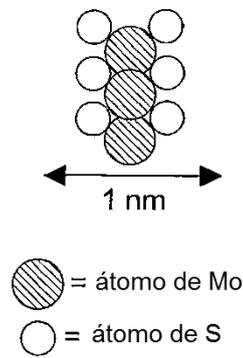


Fig. 5B

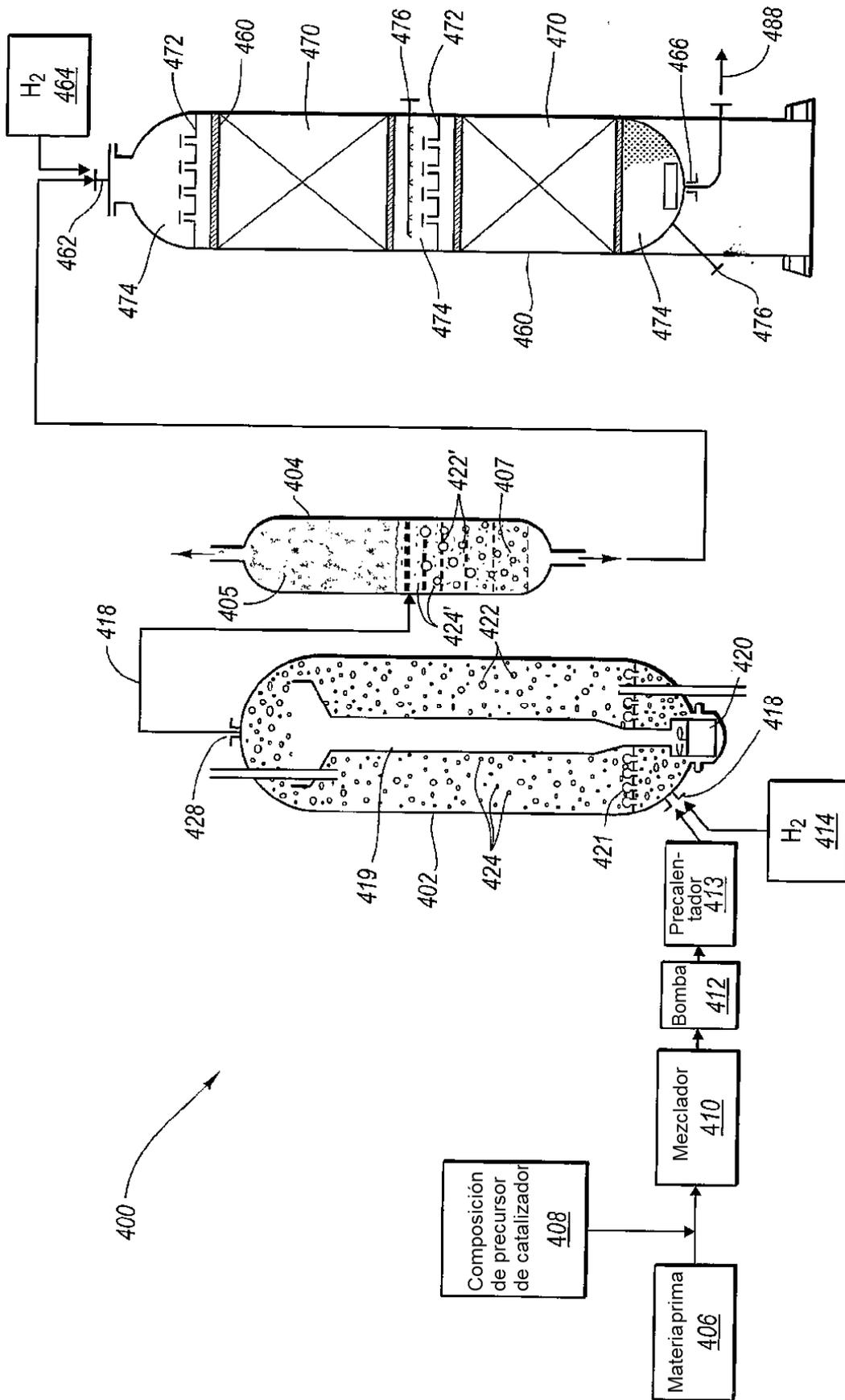


Fig. 6

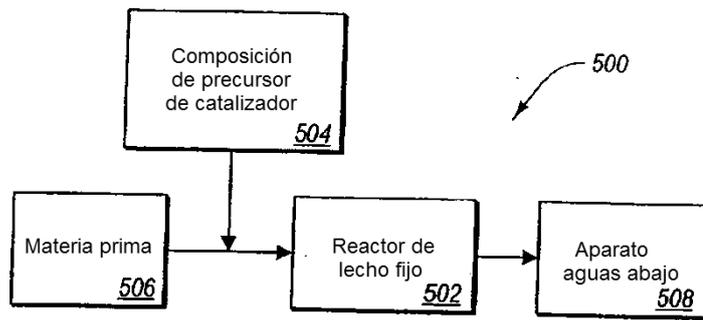


Fig. 7A*

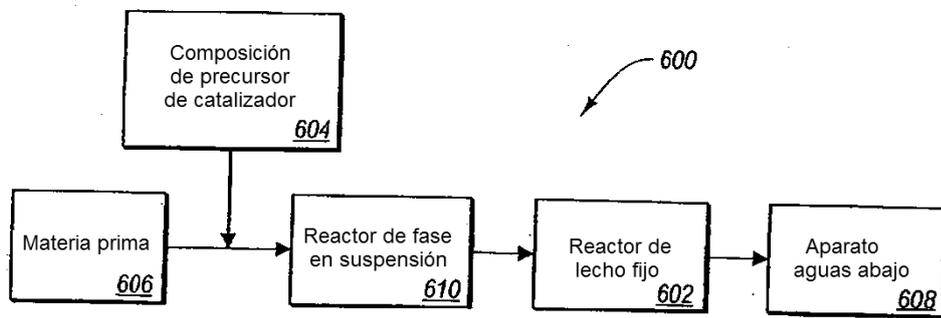


Fig. 7B*

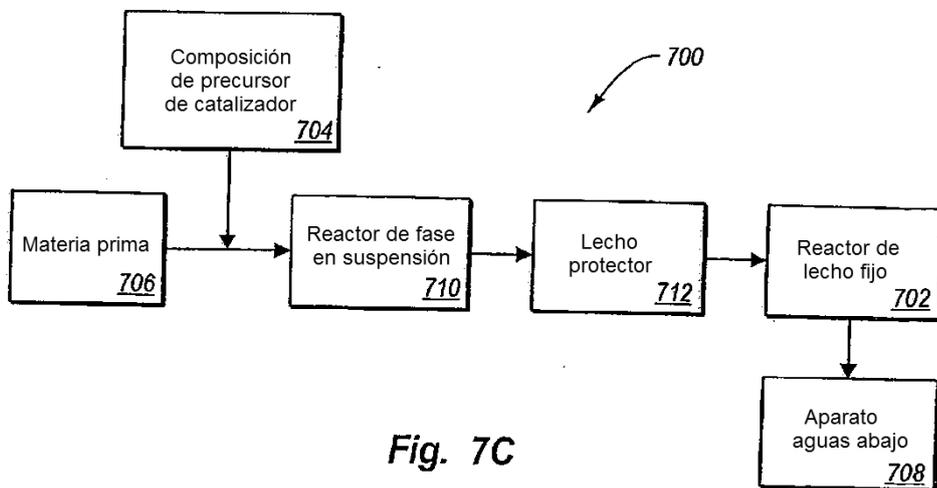


Fig. 7C

*) solo como referencia

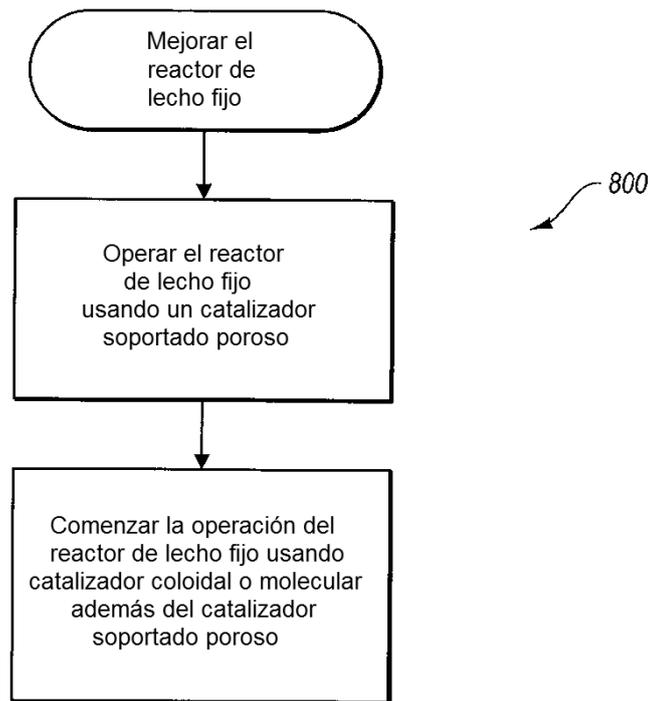


Fig. 8A

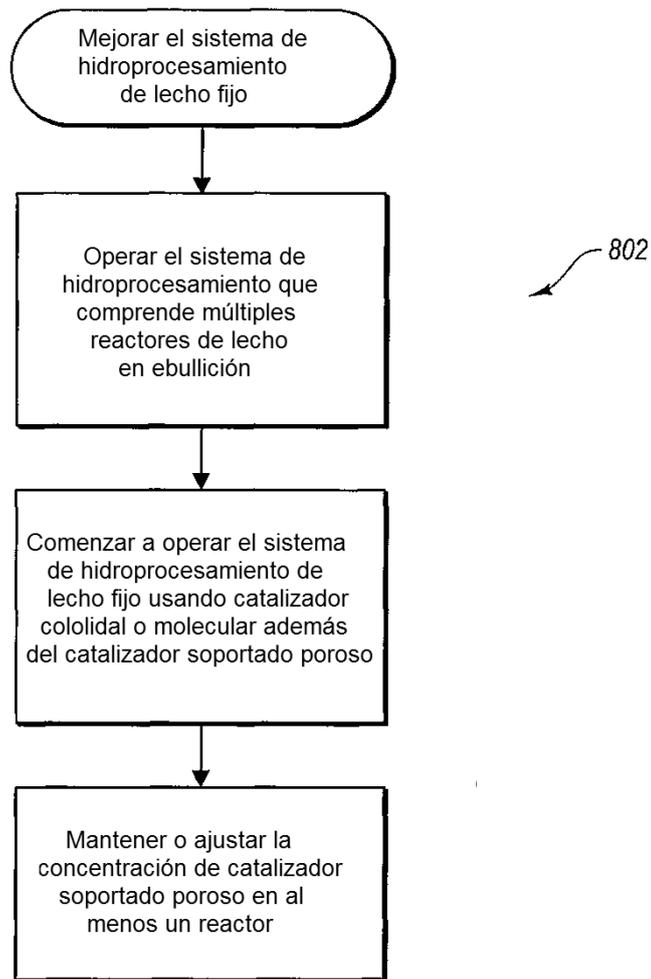


Fig. 8B

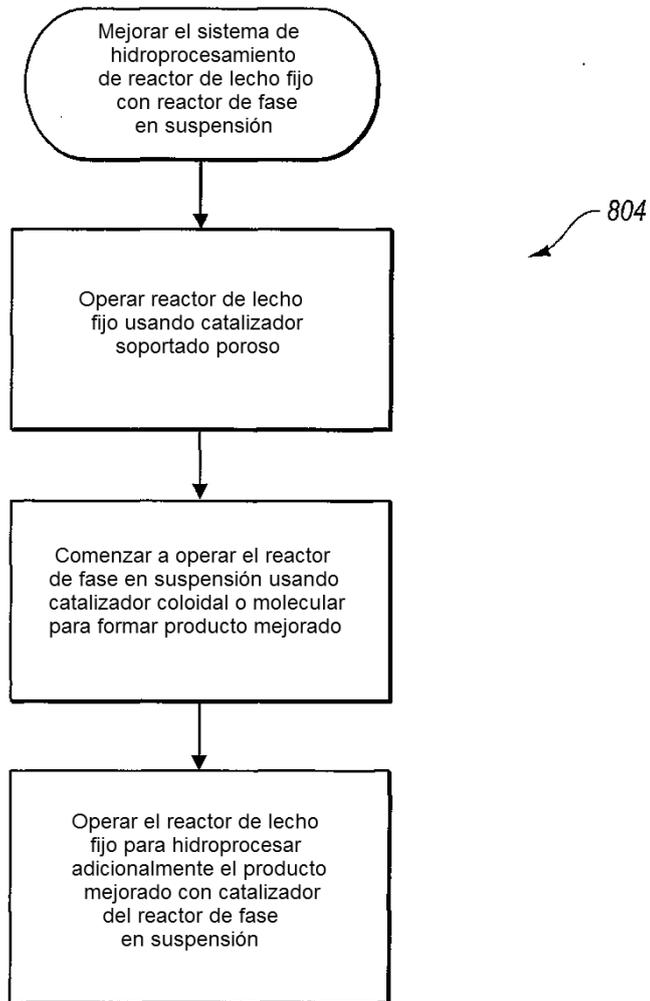


Fig. 8C

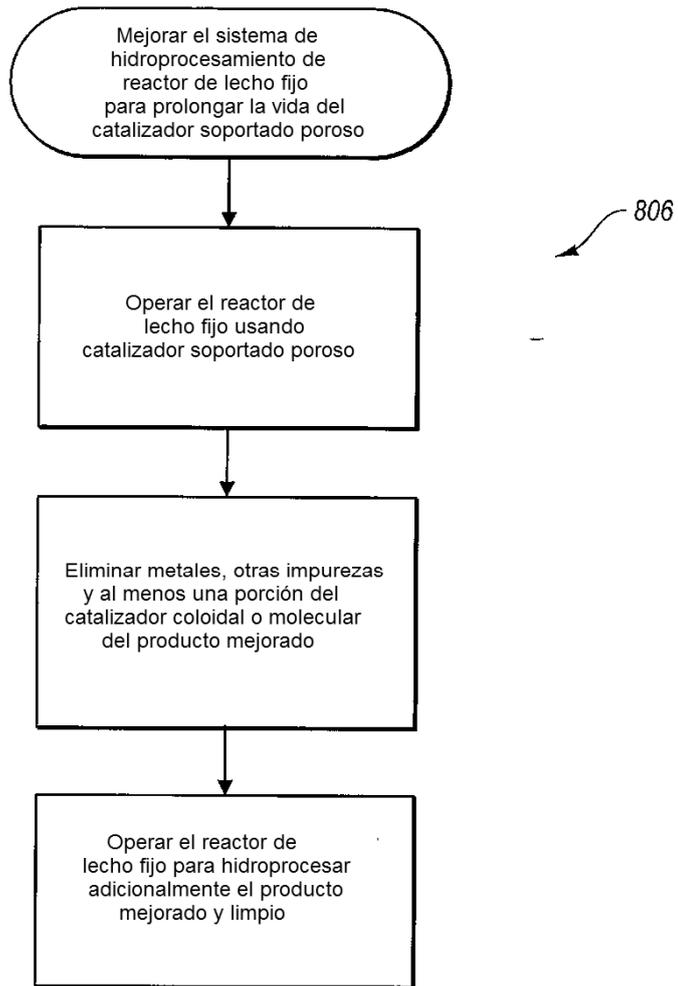
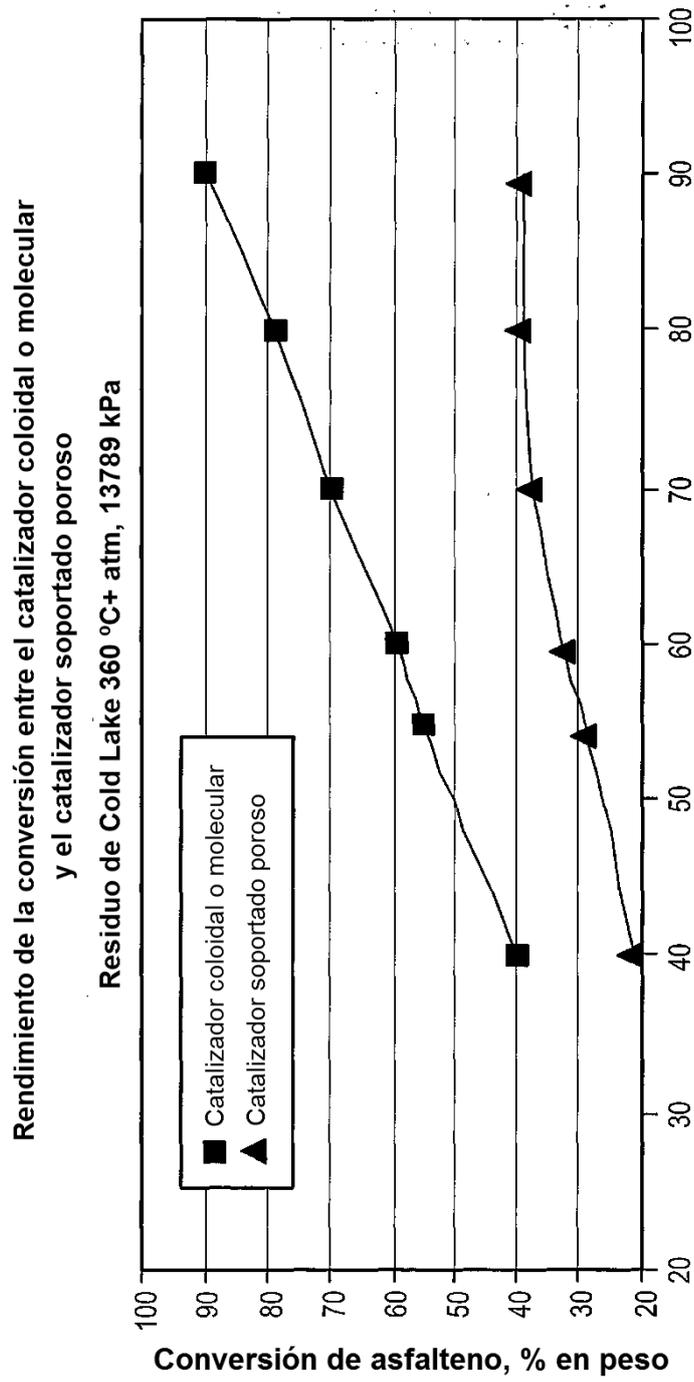


Fig. 8D



Conversión del residuo 525 °C+, % en peso

Fig. 9

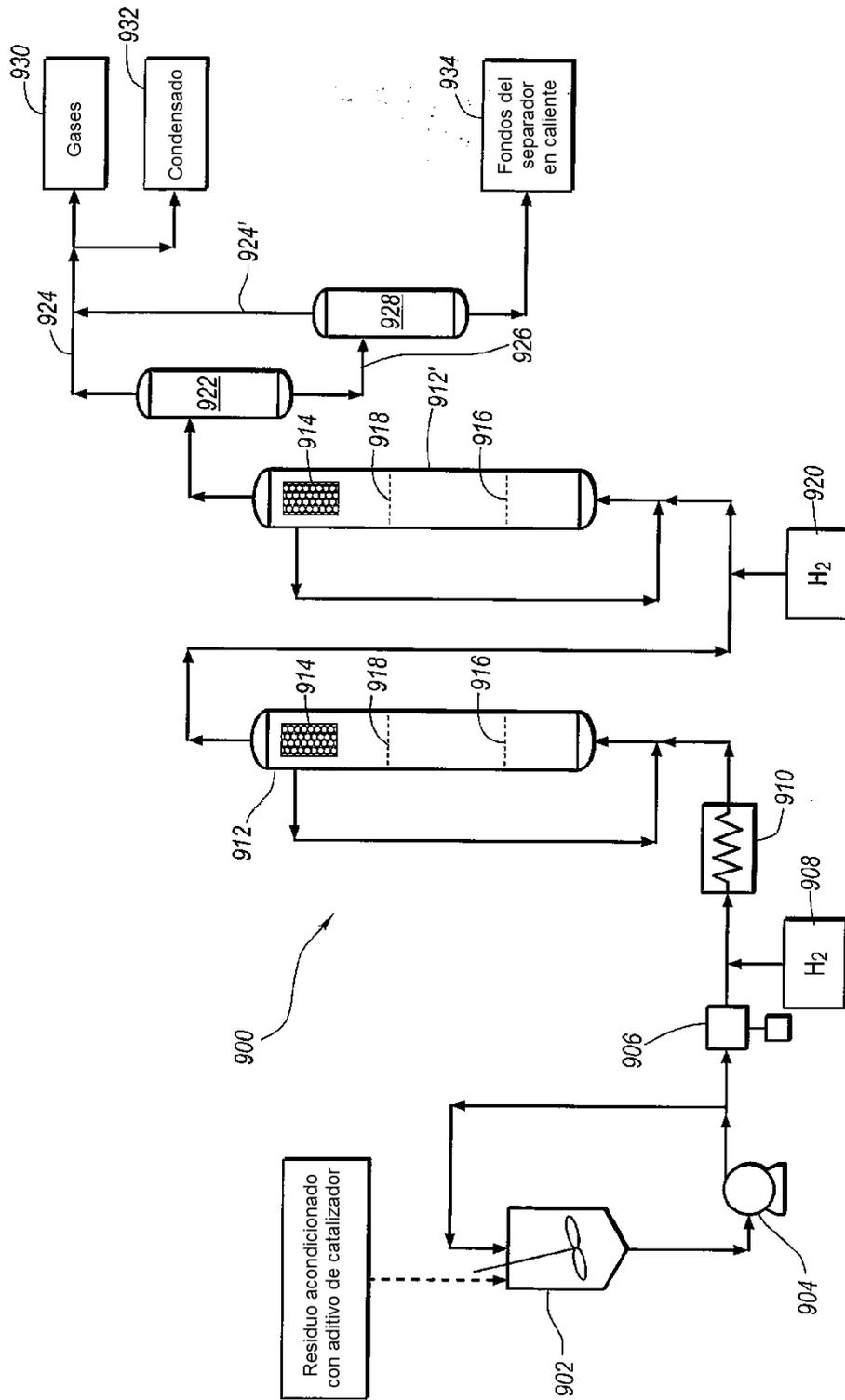


Fig. 10

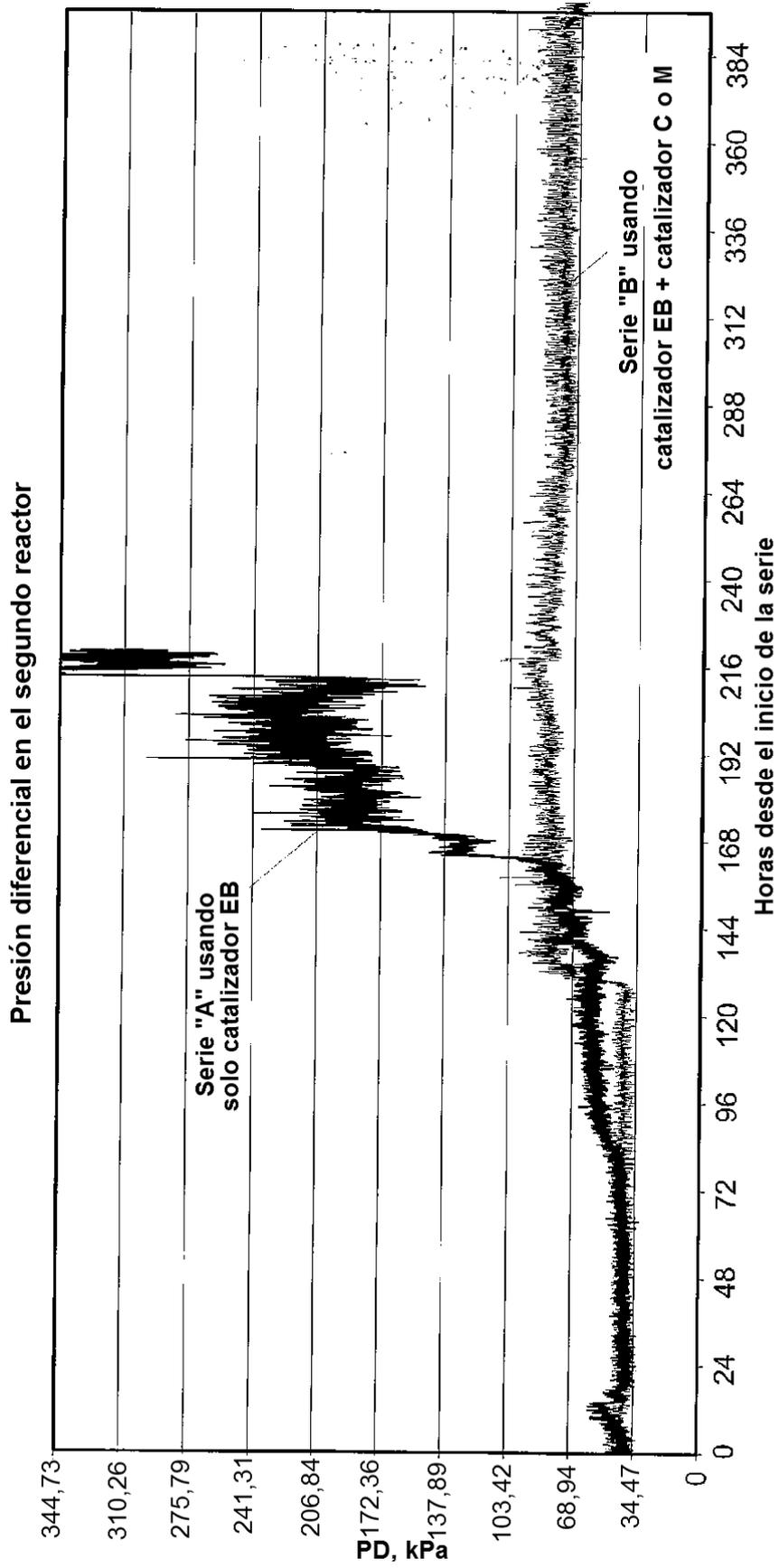


Fig. 11

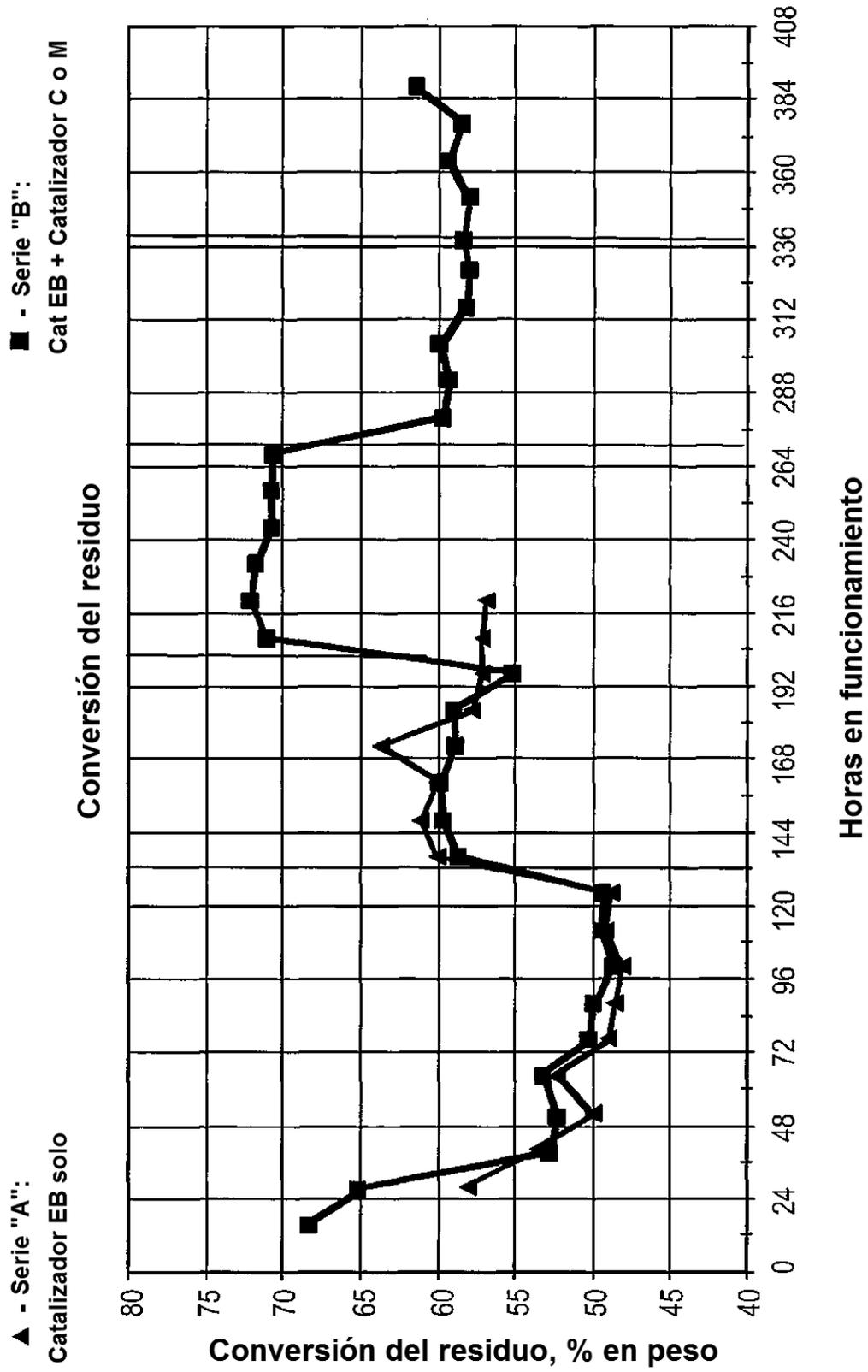


Fig. 12

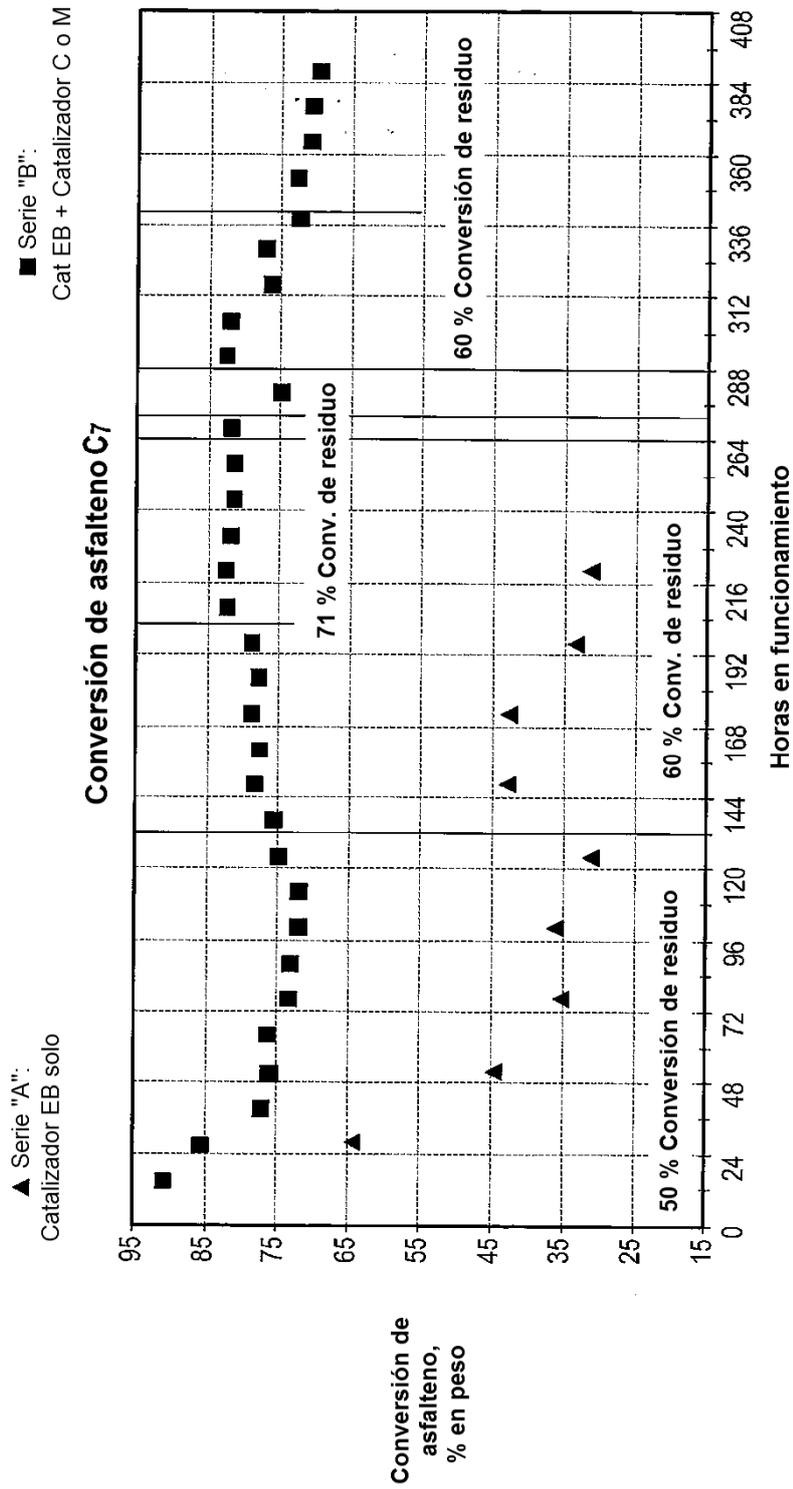


Fig. 13

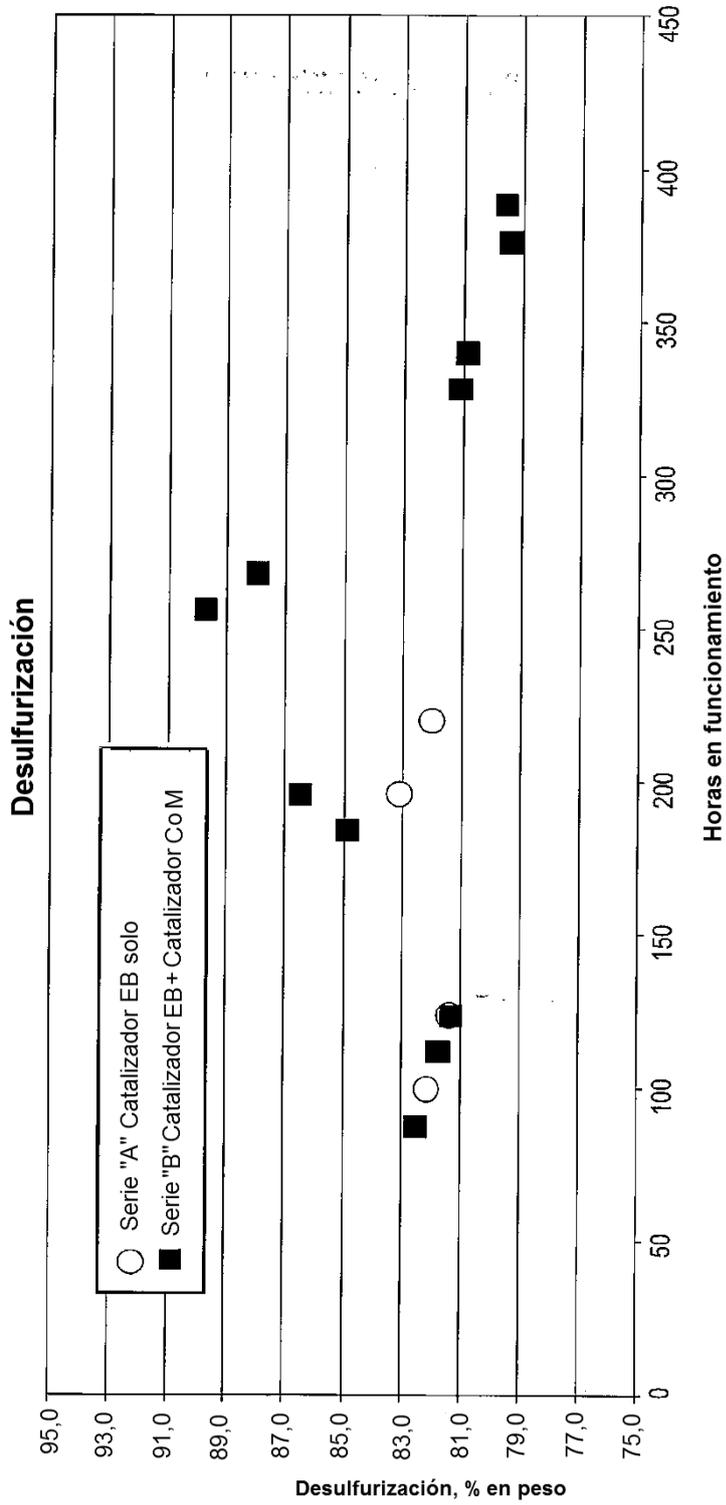


Fig. 14

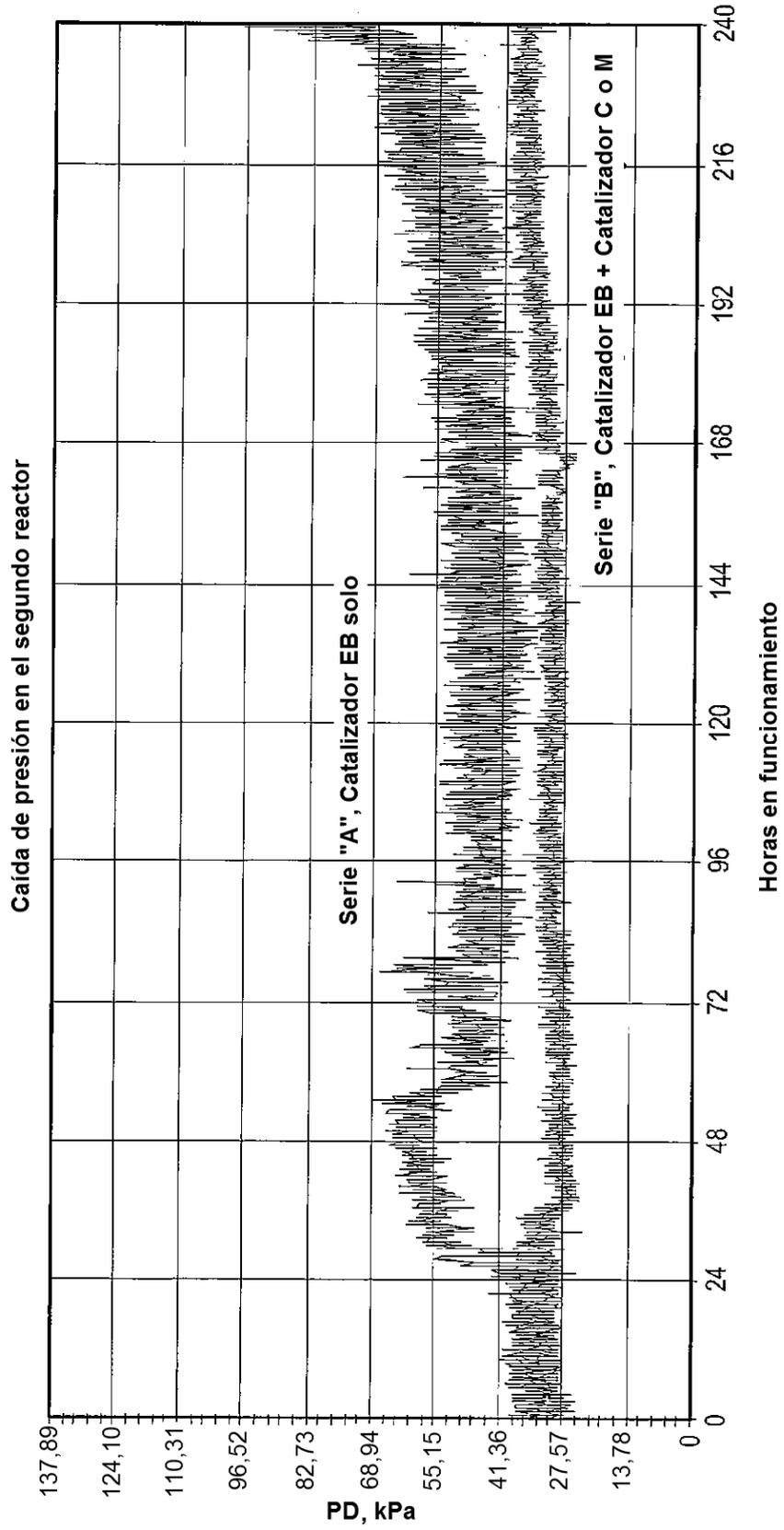


Fig. 15

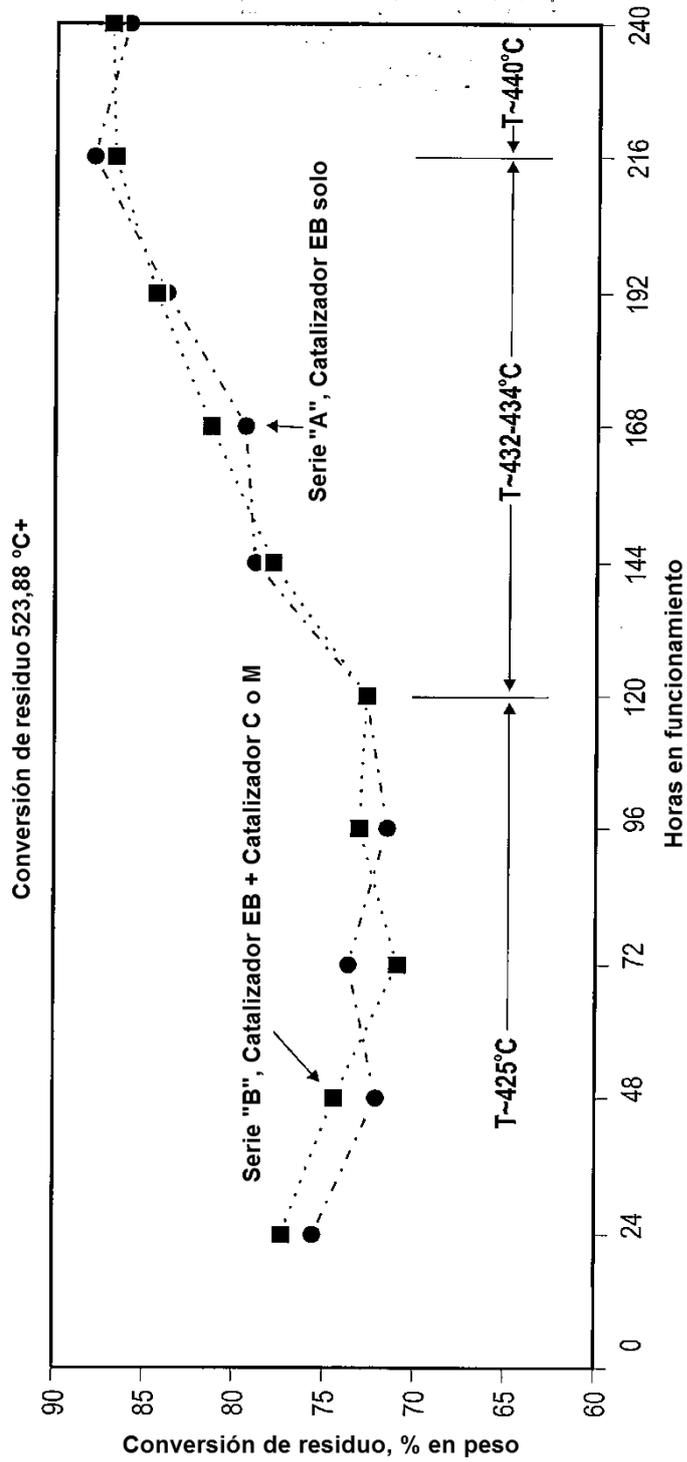


Fig. 16

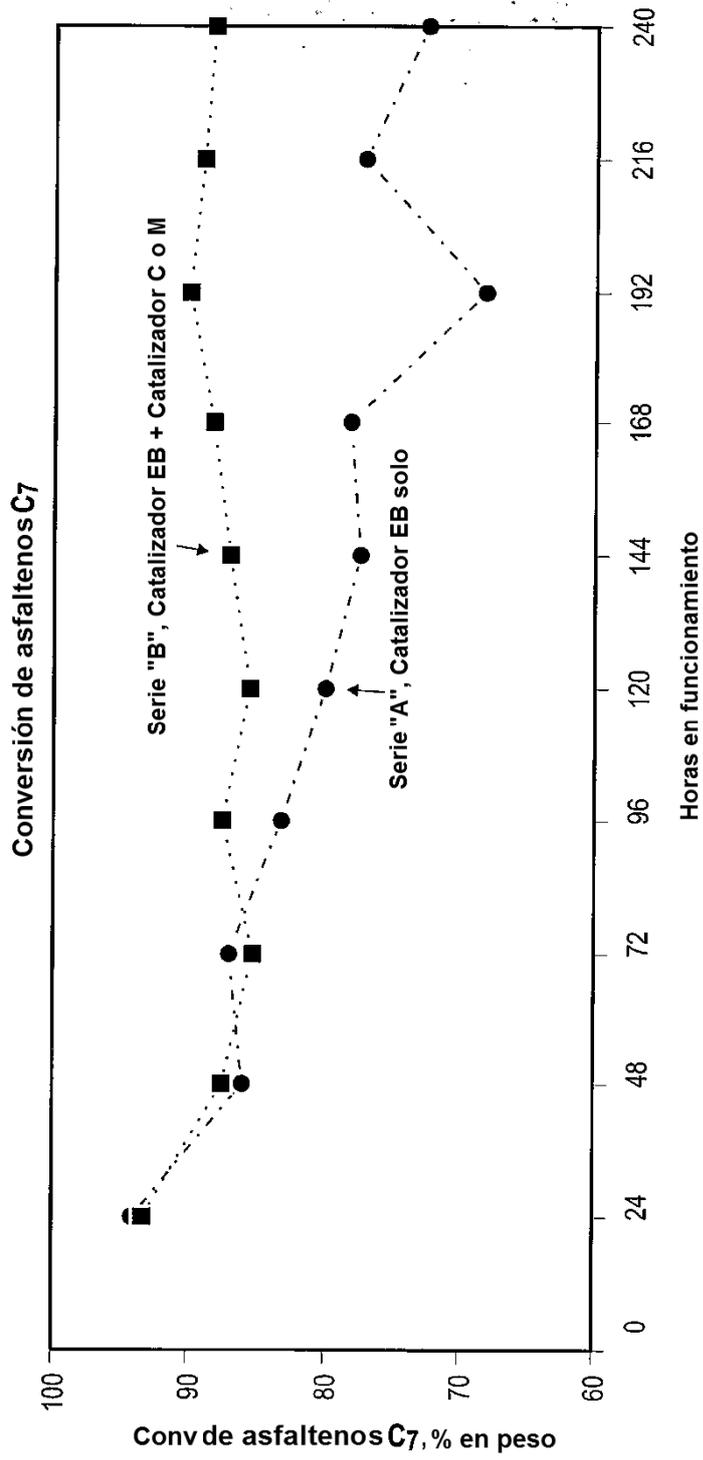


Fig. 17

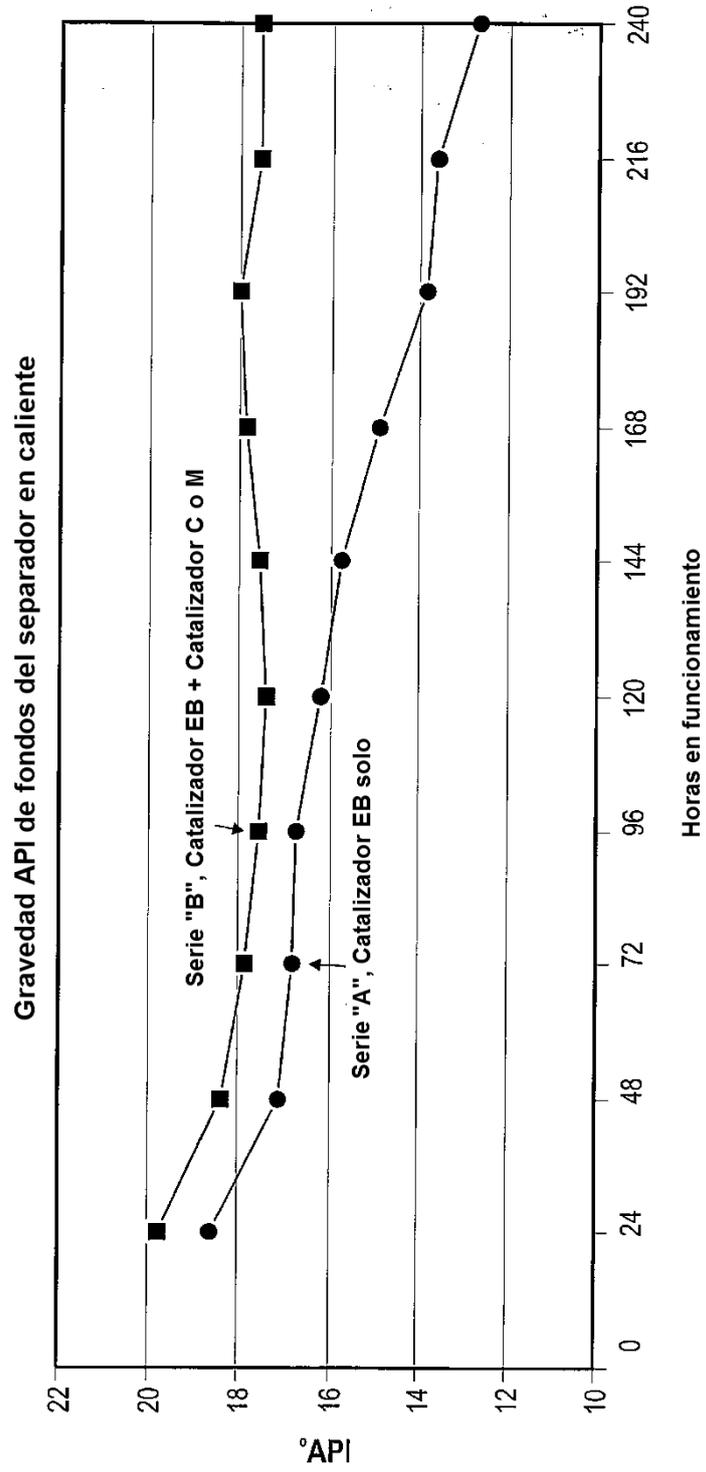


Fig. 18

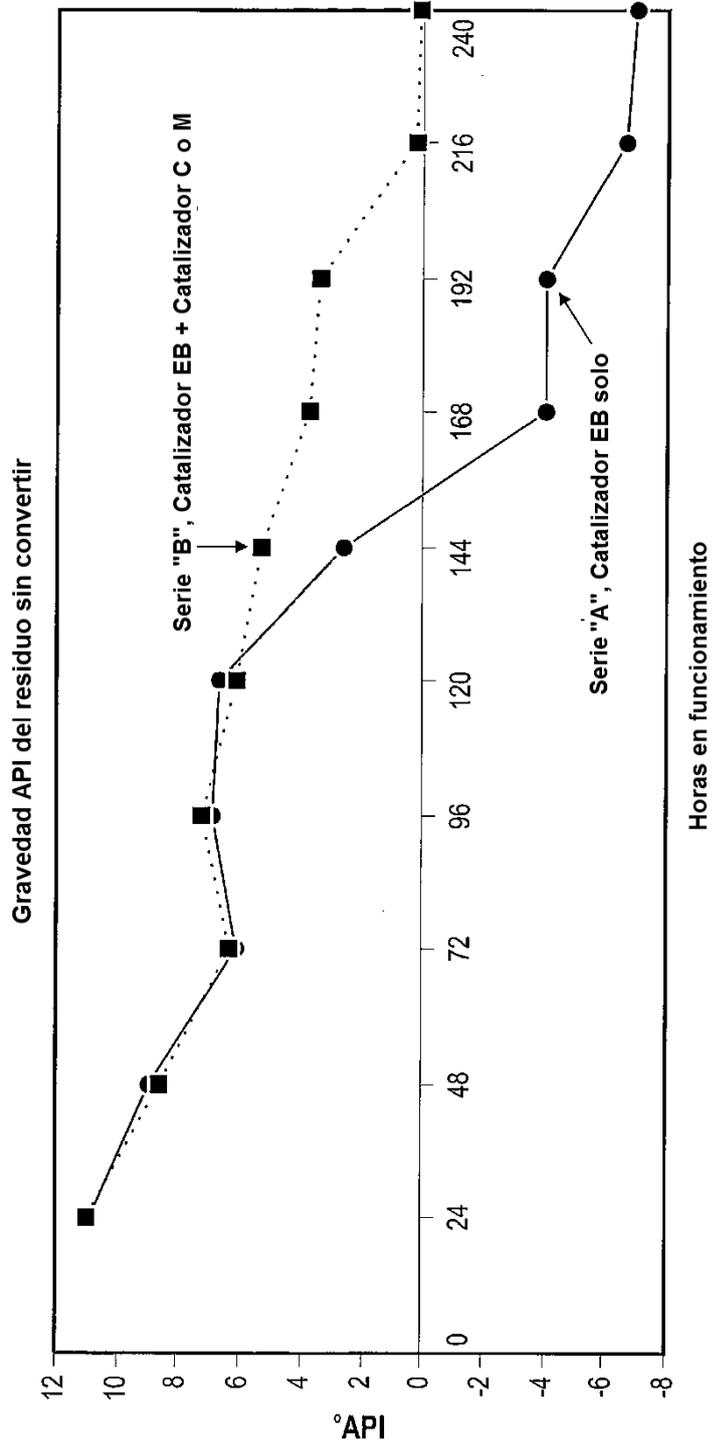


Fig. 19

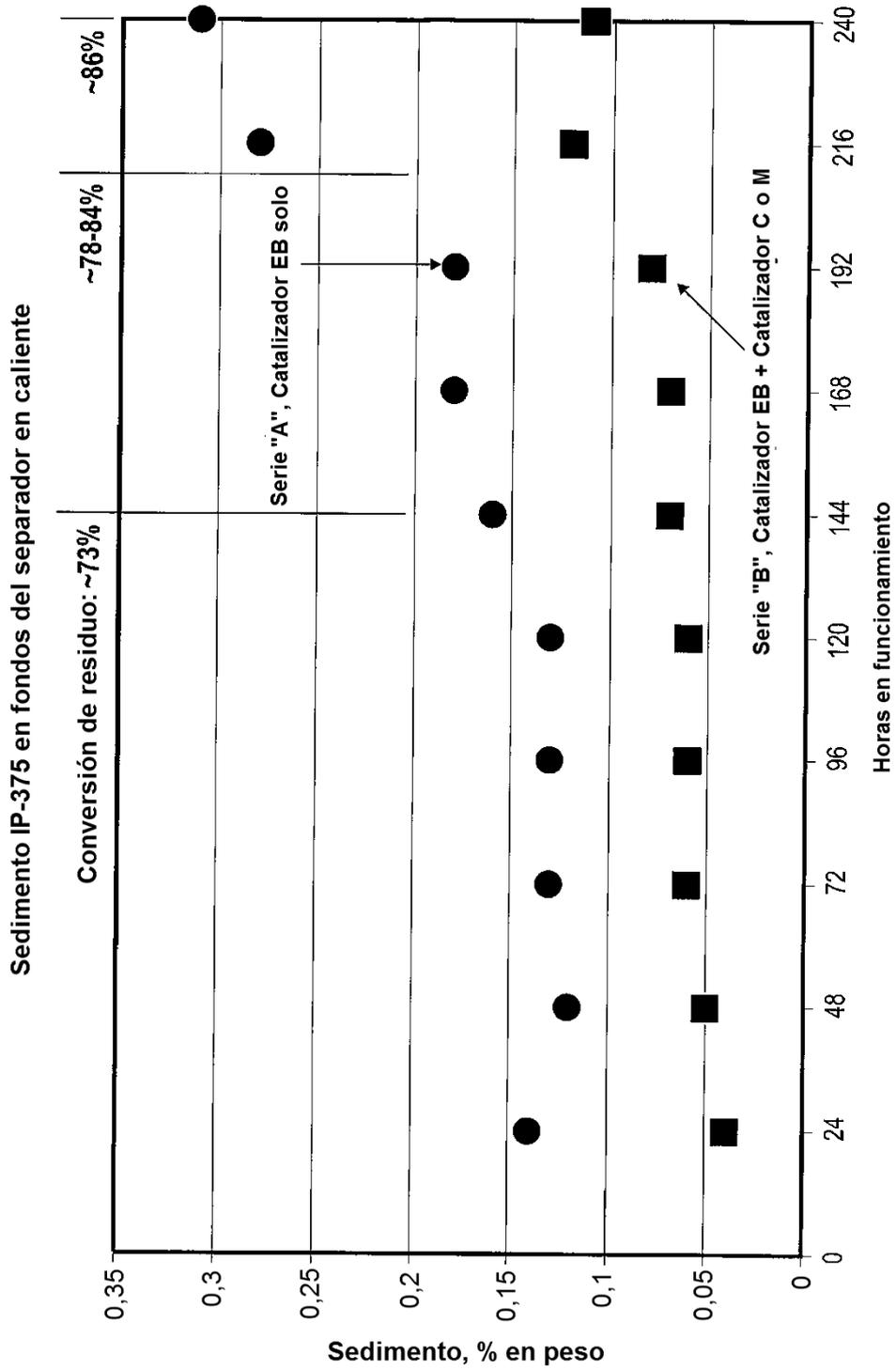


Fig. 20

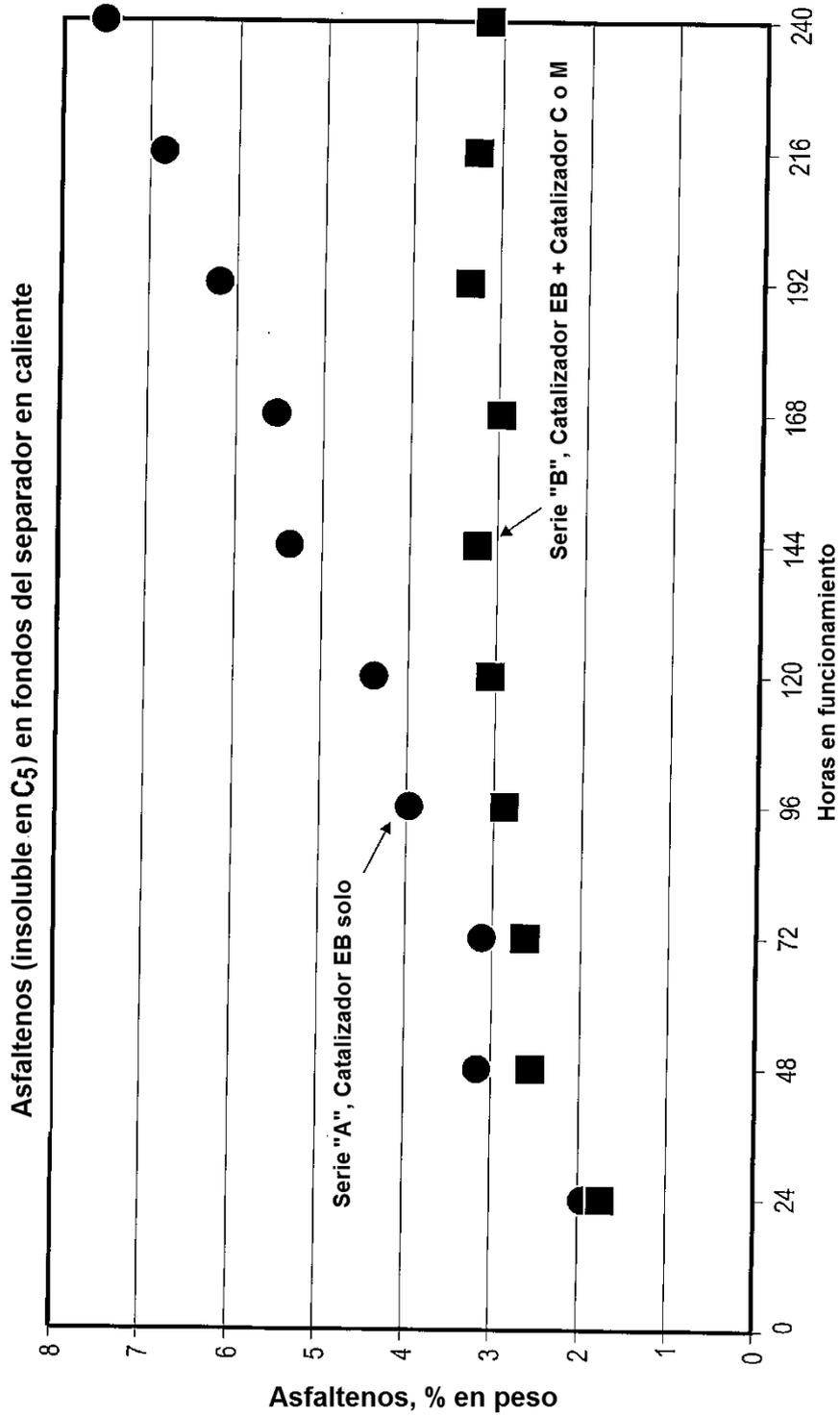


Fig. 21

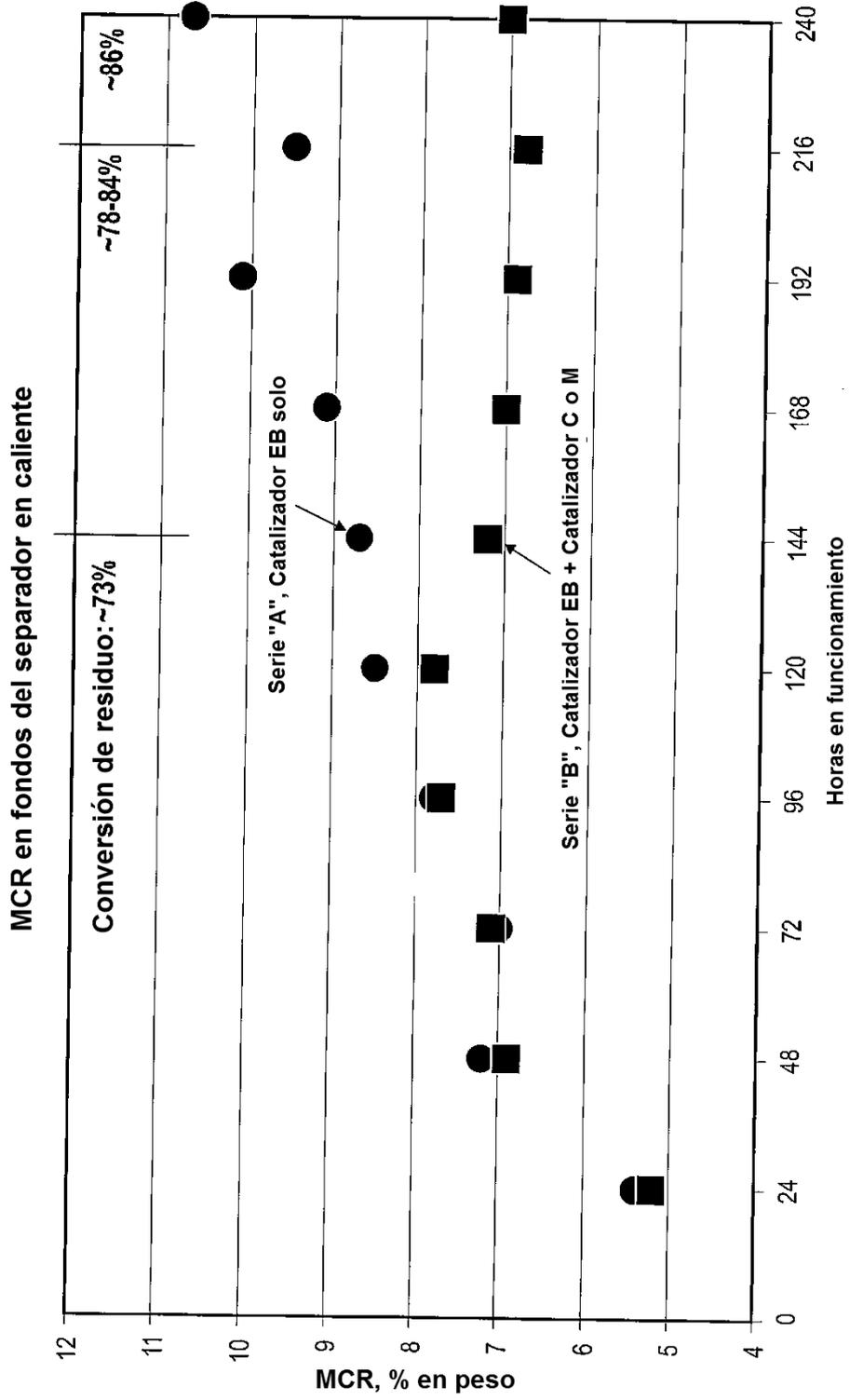


Fig. 22