

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 629**

51 Int. Cl.:

C10G 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2002 PCT/EP2002/014847**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2004 WO04058922**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2002 E 02791874 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 1578891**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de cargas pesadas tales como petróleos crudos pesados y residuos de destilación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.08.2018

73 Titular/es:
**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei, 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:
**DELBIANCO, ALBERTO;
PANARITI, NICOLETTA;
CORRERA, SEBASTIANO;
MONTANARI, ROMOLO;
ROSI, SERGIO y
MARCHIONNA, MARIO**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 679 629 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión de cargas pesadas tales como petróleos crudos pesados y residuos de destilación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de materias primas pesadas, entre las cuales los petróleos crudos, alquitranes de arenas petrolíferas y residuos de destilación, mediante el uso de tres unidades de procedimiento: hidroconversión de la materia prima usando catalizadores en fase dispersa, destilación y desasfaltado, conectadas adecuadamente, y alimentación con corrientes mixtas que consisten en un carga fresca y productos de conversión.

10 La conversión de los petróleos crudos pesados, alquitranes de arenas petrolíferas y residuos petrolíferos en productos líquidos puede realizarse esencialmente de dos formas: una exclusivamente térmica, la otra por medio de tratamiento de hidrogenación.

Los estudios actuales se dirigen principalmente hacia el tratamiento de hidrogenación, ya que los procedimientos térmicos tienen problemas relacionados con la eliminación de los subproductos, en particular coque (incluso obtenido en cantidades superiores a 30% con respecto a la materia prima) y a la pobre calidad de los productos de conversión.

15 Los procedimientos de hidrogenación consisten en tratar la carga en presencia de hidrógeno y catalizadores adecuados.

Las tecnologías de hidroconversión actualmente en el mercado usan reactores de lecho fijo o de lecho en ebullición y catalizadores que consisten generalmente en uno o más metales de transición (Mo, W, Ni, Co, etc.) sobre soporte de sílice/alúmina (o material equivalente).

20 Las tecnologías de lecho fijo presentan considerables problemas particularmente para el tratamiento de cargas pesadas que contienen porcentajes elevados de heteroátomos, metales y asfaltenos, ya que estos contaminantes producen la rápida desactivación del catalizador.

Para tratar estas cargas han sido desarrolladas y comercializadas tecnologías de lecho en ebullición que proporcionan prestaciones interesantes, pero son complejas y costosas.

25 Las tecnologías de hidrotreatmento que operan con catalizadores en fase dispersa pueden proporcionar una solución atractiva para los inconvenientes encontrados en el uso de tecnologías de lecho fijo o en ebullición. Los procedimientos de lechada, de hecho, combinan la ventaja de una amplia flexibilidad de la carga con elevadas prestaciones en términos de conversión y mejoramiento, y por lo tanto son, en principio, más sencillos desde un punto de vista tecnológico.

30 Las tecnologías de lechada se caracterizan por la presencia de partículas de catalizador que tienen tamaños medios muy pequeños y están dispersas eficazmente en el medio: por esta razón los procedimientos de hidrogenación son más fáciles y más inmediatos en todos los puntos del reactor. La formación de coque se reduce considerablemente y el aprovechamiento de la carga es elevado.

35 El catalizador se puede cargar como polvo con tamaños suficientemente reducidos (documento US 4.303.634) o como precursor soluble en aceite (documento US 5.288.681). En este último caso, la forma activa del catalizador (generalmente el sulfuro metálico) se forma *in situ* por descomposición térmica del compuesto utilizado, durante la reacción misma o después de un pretratamiento adecuado (documento US 4.470.295).

40 Los constituyentes metálicos de los catalizadores dispersos son generalmente uno o más metales de transición (preferiblemente Mo, W, Ni, Co o Ru). El molibdeno y el wolframio tienen prestaciones mucho más satisfactorias que el níquel, el cobalto o el rutenio, e incluso más que el vanadio y el hierro (N. Panariti *et al.*, *Appl. Catal. A*: enero 2000, 204, 203).

Aunque el uso de catalizadores dispersos resuelve la mayoría de los problemas mencionados de las tecnologías descritas anteriormente, sin embargo hay desventajas asociadas principalmente con el ciclo de vida del catalizador mismo y con la calidad de los productos obtenidos.

45 El procedimiento de uso de estos catalizadores (tipo de precursores, concentración, etc.) es de hecho extremadamente importante desde un punto de vista económico y también con respecto al impacto medioambiental.

50 El catalizador puede ser utilizado a baja concentración (varios cientos de ppm) en una configuración "abierta", pero en este caso el aprovechamiento de los productos de reacción es generalmente insuficiente (N. Panariti *et al.*, *Appl. Catal. A*: enero 2000, 204, 203 y 215). Cuando se opera con catalizadores extremadamente activos (por ejemplo, molibdeno) y con concentraciones mayores de catalizador (miles de ppm de metal), la calidad del producto obtenido se hace mucho mejor, pero el catalizador debe ser reciclado.

El catalizador a la salida del reactor puede ser recuperado por separación del producto obtenido por hidrotreatmento (preferiblemente del fondo de la columna de destilación, posteriormente al reactor) usando métodos convencionales

- tales como, por ejemplo, decantación, centrifugación o filtración (documentos US 3.240.718 y US 4.762.812). Parte del catalizador puede ser reciclado en el procedimiento de hidrogenación sin tratamiento posterior. Sin embargo, el catalizador recuperado usando los procedimientos de hidrotratamiento conocidos, normalmente tiene una actividad reducida con respecto al catalizador fresco y por lo tanto se debe realizar una etapa de regeneración adecuada para recuperar la actividad catalítica y reciclar al menos parte del catalizador en el reactor de hidrotratamiento. Estos procedimientos de recuperación del catalizador, sin embargo, son costosos y extremadamente complejos desde un punto de vista tecnológico.
- Con respecto a la descripción química de los procedimientos de conversión, es conveniente introducir el concepto de estabilidad que, para el petróleo crudo o el residuo petrolífero, expresa su tendencia a precipitar el componente asfalteno debido a un cambio en las condiciones de operación o la composición química del petróleo y/o los asfaltenos (incompatibilidad) después de la dilución con los cortes de hidrocarburos o la reestructuración química inducida por procedimientos de craqueo, hidrogenaciones, etc.
- Los hidrocarburos que pueden ser precipitados de un petróleo crudo o un residuo petrolífero por tratamiento con n-heptano en condiciones estándar establecidas por la regulación IP-143, se definen convencionalmente como asfaltenos.
- Desde un punto de vista cualitativo, se puede afirmar que el fenómeno de incompatibilidad surge cuando productos con características muy diferentes se mezclan entre sí, con respecto a la naturaleza del malteno, o componente no-asfalteno, como en el caso de la mezcla de petróleos crudos parafínicos con petróleos crudos aromáticos o la dilución de residuos petrolíferos con aditivos viscorreductores de destilados ligeros (*cutter stocks*) de naturaleza parafínica (un caso típico es el lavado de alquitrán de procedimientos de reducción de viscosidad con gasóleos ligeramente aromáticos).
- En los procedimientos de conversión de los residuos petrolíferos, los alquitranes de arenas petrolíferas y petróleos crudos pesados a destilados, el nivel máximo de conversión está limitado por la estabilidad del residuo producido. Estos procedimientos, de hecho, modifican la naturaleza química del petróleo y los asfaltenos produciendo una disminución progresiva de la estabilidad con un aumento en el grado de severidad. Hasta cierto límite, los asfaltenos presentes en la carga pueden producir una separación de fases (o precipitado) y por lo tanto activar los procedimientos de formación de coque.
- Desde un punto de vista físicoquímico, el fenómeno de separación de fases puede ser explicado por el hecho de que a medida que avanzan las reacciones de conversión, la fase asfalteno se hace cada vez más aromática debido a las reacciones de desalquilación y condensación.
- Consecuentemente, hasta un cierto límite, los asfaltenos ya no son solubles en la fase malteno también porque, mientras tanto, la última se ha hecho más "parafínica".
- El control de la pérdida de estabilidad de una carga pesada durante un procedimiento de conversión térmica y/o catalítica es, por lo tanto, fundamental para obtener el grado máximo de conversión sin encontrar los problemas relacionados con la formación de coque y el ensuciamiento.
- En los procedimientos en circuito abierto, las condiciones óptimas de operación (principalmente la temperatura de reacción y el tiempo de permanencia) se determinan sencillamente en base a los datos de estabilidad del efluente del reactor por medio de medidas directas del residuo no convertido (valor P, ensayo de filtración en caliente, ensayo a la gota, etc.).
- Todos estos procedimientos permiten alcanzar niveles de conversión más o menos elevados dependiendo de la materia prima y el tipo de tecnología usado generando, sin embargo, un residuo no convertido en el límite de estabilidad que se denominará alquitrán y que, dependiendo de los casos específicos, puede variar de 30 a 85% de la carga inicial. Este producto se usa para producir gasóleo, alquitranes o puede usarse como carga en procedimientos de gasificación.
- Con el fin de aumentar el grado de conversión total de los procedimientos de craqueo del residuo, se han propuesto esquemas que comprenden el reciclado de cantidades más o menos significativas de alquitrán en la unidad de craqueo. En el caso de procedimientos de hidroconversión con catalizadores dispersos en fase lechada, el reciclado del alquitrán también permite la recuperación del catalizador y por esta razón los mismos solicitantes han descrito en la solicitud de patente IT-95A001095 un procedimiento que permite reciclar el catalizador recuperado en el reactor de hidrotratamiento sin necesidad de una etapa de regeneración adicional, obteniendo al mismo tiempo un producto de alta calidad sin la producción de residuo ("refinería de residuo cero").

Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

- mezclar el petróleo crudo pesado o el residuo de destilación con un catalizador de hidrogenación adecuado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento en el que se carga hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H₂S;
- 5 - enviar la corriente que contiene el producto de reacción del hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersa a una zona de destilación en la que se separan las fracciones más volátiles;
- enviar la fracción con elevado punto de ebullición obtenida en la etapa de destilación a una etapa de desasfaltado, y la consiguiente producción de dos corrientes, una que consiste en petróleo desasfaltado (DAO) y la otra que consiste en asfalto, catalizador en fase dispersa y posiblemente coque y enriquecida con metales que proceden de la carga inicial;
- 10 - reciclar al menos 60%, preferiblemente al menos 80% de la corriente que consiste en asfalto, catalizador en fase dispersa y posiblemente coque, rica en metales, en la zona de hidrotratamiento.

El documento US 3.723.294 describe un procedimiento de combinación para realizar la conversión de materia prima hidrocarbonada que contiene asfalteno que es más eficaz y que tiene el objetivo de aumentar la durabilidad del catalizador. El procedimiento comprende las siguientes etapas:

- (a) desasfaltar dicho material de carga, en mezcla con sulfuro de vanadio no estequiométrico, con un disolvente selectivo en una zona de extracción con disolvente para proporcionar una fase rica en disolvente normalmente líquida y una mezcla pobre en disolvente de dicho sulfuro de vanadio no estequiométrico y asfatenos; y
- 20 (b) hacer reaccionar dicha mezcla pobre en disolvente con hidrógeno, en una zona de conversión, en condiciones de conversión elegidas para convertir los asfaltenos insolubles en productos hidrocarbonados de menor punto de ebullición.

Ahora se ha encontrado que en el caso en el que el mejoramiento de petróleos crudos pesados o alquitranes de arenas petrolíferas a mezclas complejas de hidrocarburos para ser utilizadas como materias primas para procedimientos de conversión en destilados posteriores, puede ser conveniente utilizar diferentes configuraciones de procedimiento con respecto al descrito anteriormente, con lo que se obtienen las siguientes ventajas:

- maximización de los rendimientos de conversión en productos destilables (que proceden tanto de destilación atmosférica como a vacío) y en petróleo desasfaltado (DAO) que en la mayoría de los casos puede superar el 95%;
- 30 - maximización del grado de mejoramiento de la materia prima, es decir de la eliminación de los venenos presentes (metales, azufre, nitrógeno, residuo carbonoso), minimizando la producción de coque;
- máxima flexibilidad en el tratamiento de cargas que se diferencian en la naturaleza del componente hidrocarbonado (densidad) y el nivel de contaminantes presente;
- posibilidad de reciclar completamente el catalizador de hidrogenación sin la necesidad de regeneración.

El procedimiento objetivo de la presente invención para la conversión de materias primas pesadas por medio del uso combinado de las tres unidades de procedimiento siguientes: hidroconversión con catalizadores en fase lechada (HT), destilación o separación instantánea (*flash*) (D), desasfaltado (SDA), se caracteriza por que las tres unidades operan con corrientes mixtas que consisten en carga fresca y corrientes recicladas, usando las siguientes etapas:

- enviar al menos una fracción de la carga pesada a una sección de desasfaltado (SDA) en presencia de disolventes obteniéndose dos corrientes, una que consiste en petróleo desasfaltado (DAO) y la otra de asfaltos;
- mezclar el asfalto con un catalizador de hidrogenación adecuado y con la fracción restante de materia prima pesada no enviada a la sección de desasfaltado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento (HT) en el que se carga hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H₂S;
- 45 - enviar la corriente que contiene el producto de reacción del hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersa a una o más etapas de destilación o separación instantánea (D) con lo que se separan las fracciones más volátiles, entre las cuales los gases producidos en la reacción de hidrotratamiento;
- reciclar al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 95%, del residuo de destilación (alquitrán) o líquido que sale de la unidad de separación instantánea, que contiene el catalizador en fase dispersa, rica en sulfuros metálicos producidos por la desmetalización de la carga, y posiblemente coque, en la zona de desasfaltado.
- 50

Las materias primas pesadas tratadas pueden ser de diferentes tipos: se pueden elegir entre petróleos crudos pesados, residuos de destilación, petróleos pesados procedentes de tratamiento catalítico, por ejemplo petróleos de ciclo pesado del tratamiento de craqueo catalítico, alquitranes térmicos (procedentes por ejemplo de la reducción de la viscosidad o procedimientos térmicos similares), alquitranes de arenas petrolíferas, varios tipos de carbones y cualquier otra carga de punto de ebullición elevado de origen hidrocarbonado generalmente conocido en la técnica como "petróleos negros".

La parte restante posible del residuo de destilación (alquitrán) o el líquido que sale de la unidad de separación instantánea, no reciclada en la zona de desasfaltado, puede ser reciclada, bien totalmente o bien parcialmente, en la sección de hidrot ratamiento.

5 Los catalizadores se pueden elegir entre los obtenidos a partir de precursores solubles en aceite fácilmente descomponibles (naftenatos metálicos, derivados metálicos de ácidos fosfónicos, carbonilos metálicos, etc.) o de compuestos preformados basados en uno o más metales de transición, tales como Ni, Co, Ru, W y Mo: el último es el preferido debido a su elevada actividad catalítica.

10 La concentración de catalizador, definido en base a la concentración de metal o metales presentes en el reactor de hidroconversión, varía de 350 a 10.000 ppm, preferiblemente de 1.000 a 8.000 ppm, más preferiblemente de 1.500 a 5.000 ppm.

La etapa de hidrot ratamiento se realiza preferiblemente a una temperatura que varía de 370 a 480°C, preferiblemente de 380 a 440°C y a una presión que varía de 3 a 30 MPa, preferiblemente de 10 a 20 MPa.

El hidrógeno se alimenta en el reactor, que puede operar bien en condiciones de flujo descendente o bien, preferiblemente, en flujo ascendente. El gas puede ser alimentado en diferentes secciones del reactor.

15 La etapa de destilación se realiza preferiblemente a presión reducida, a una presión que varía de 0,001 a 0,5 MPa, preferiblemente de 0,05 a 0,3 MPa.

La etapa de hidrot ratamiento puede consistir en uno o más reactores operando en el intervalo de condiciones indicadas anteriormente. Parte de los destilados producidos en el primer reactor puede ser reciclada en los reactores subsiguientes.

20 La etapa de desasfaltado, realizada mediante una extracción con un disolvente, que puede ser un hidrocarburo o no, (por ejemplo con parafinas que tienen de 3 a 6 átomos de carbono), se realiza generalmente a temperaturas que varían de 40 a 200°C y a una presión que varía de 0,1 a 7 MPa. También puede consistir en una o más secciones que operan con el mismo disolvente o con diferentes disolventes; el disolvente puede ser recuperado en condiciones supercríticas permitiendo de este modo un fraccionamiento adicional entre asfalto y resinas.

25 La corriente que consiste en petróleo desasfaltado (DAO) puede ser utilizada como petróleo crudo sintético (*syncrude*), opcionalmente mezclado con los destilados, o puede ser utilizada como materia prima para tratamiento de craqueo catalítico en lecho fluido o hidro craqueo.

Dependiendo de las características del petróleo crudo (contenido metálico, contenido de azufre y nitrógeno, residuo carbonoso), es posible modular ventajosamente:

- 30
- la relación entre el residuo pesado que se envía a la sección de hidrot ratamiento (carga fresca) y que se envía al desasfaltado; dicha relación puede variar de 0 a 100, preferiblemente de 0,1 a 10, más preferiblemente de 1 a 5;
 - la relación de reciclado entre la carga fresca y el alquitrán que se envían a la sección de desasfaltado; dicha relación varía preferiblemente de 0,1 a 100, más preferiblemente de 0,1 a 10;
- 35
- la relación de reciclado entre carga fresca y asfaltos que se envían a la sección de hidrot ratamiento; dicha relación puede variar en correspondencia con la variación de las relaciones anteriores;
 - la relación de reciclado entre el alquitrán y los asfaltos que se envían a la sección de hidrot ratamiento; dicha relación puede variar en correspondencia con la variación de las relaciones anteriores.

40 Esta flexibilidad es particularmente útil para explotar mejor las características complementarias de las unidades de desasfaltado (razonablemente HDN y desaromatización) y las unidades de hidrogenación (HDM alta y HDS).

Dependiendo del tipo de petróleo bruto, la estabilidad de las corrientes en cuestión y la calidad del producto que se va a obtener (también en relación con el tratamiento particular posterior), las fracciones de la materia prima fresca que se va a alimentar en las secciones de desasfaltado e hidrot ratamiento pueden ser moduladas de la mejor manera posible.

45 Además, para obtener el mejor funcionamiento posible de estos procedimientos, es aconsejable garantizar la compatibilidad de las corrientes que se van a mezcla, o que los flujos de

- carga fresca y alquitrán,
- carga fresca y asfalto (que contiene posiblemente resinas o una alícuota de ellas),
- alquitrán y asfalto (que contiene posiblemente resinas o una alícuota de ellas),

50 que tienen características fisicoquímicas diferentes, se mezclan en relaciones tales que se evita la precipitación del asfaltenos en todas las fases del procedimiento.

El procedimiento puede ser mejorado adicionalmente, en lo que se refiere a la compatibilidad de las corrientes que deben ser mezcladas, controlando que el reciclado entre las corrientes que contienen asfaltenos, o la materia prima fresca, alquitrán y asfalto, tienen una relación tal que:

$$(v_{mezcla}/RT) (\delta_{asf} - \delta_{mezcla})^2 < k$$

5 donde:

v_{mezcla} : es el volumen molar del componente malteno (es decir, no asfalteno) de la mezcla (cm^3/mol);

δ_{mezcla} : es el parámetro de solubilidad del componente malteno de la mezcla ($\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$;

δ_{asf} : es el parámetro de solubilidad de los asfaltenos de la mezcla (se considera el valor mayor entre los valores de las dos componentes de la mezcla) ($\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$;

10 R: constante de gases ($1,987 \text{ cal}/\text{mol}\cdot\text{K}$);

T: temperatura expresada en Kelvin.

Los asfaltenos usados como referencia para determinar las propiedades indicadas anteriormente son la fracción de n-heptano insoluble (asfaltenos de C_7).

Los valores indicaos en la fórmula se calculan como sigue:

15 v_{mezcla} = media molar de los volúmenes molares de los componentes malteno

δ_{mezcla} = media volumétrica de los parámetros de solubilidad de los componentes malteno.

k = constante cuyo valor varía de 0,2 a 0,5.

20 La solicitud descrita es adecuada particularmente cuando las fracciones pesadas de las mezclas complejas de hidrocarburos producidas por el procedimiento deben ser usadas como materia prima para plantas de craqueo catalítico, tanto hidrocrqueo (HC) como craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).

La acción combinada de una unidad de hidrogenación catalítica (HT) con un procedimiento extractivo (SDA), de hecho, permite producir petróleos desasfaltados con un contenido reducido de contaminantes (metales, azufre, nitrógeno, residuo carbonoso), que pueden por lo tanto ser más fácilmente tratados en procedimientos de craqueo catalítico.

25 Además, el coste de inversión del complejo completo también se puede minimizar ya que, con respecto al esquema descrito en la solicitud de patente IT-95A001095, para la misma unidad de carga tratada, las dimensiones de la sección de desasfaltado están aumentadas mientras que las de la sección de hidrotatamiento (y de la columna de destilación posterior) están disminuidas; como la unidad de desasfaltado implica un menor coste de inversión que la unidad de hidrotatamiento, hay un consiguiente ahorro en el coste de inversión del complejo completo.

30 Un modo de realización preferido de la presente invención se proporciona ahora con la ayuda de la figura 1 adjunta, que sin embargo no debe ser considerada como limitante del alcance de la invención.

Una parte (1a) de la materia prima pesada (1) se envía a la unidad de desasfaltado (SDA), una operación que se realiza por medio de extracción con disolvente.

35 Se obtienen dos corrientes de la unidad de desasfaltado (SDA): una (2) que consiste en petróleo desasfaltado (DAO), la otra que consiste en asfaltos y resinas (3); la última puede ser separada adicionalmente en los dos grupos de compuestos de los que está formada, y la fracción de resinas (4) puede ser dividida entre DAO y asfalto.

40 La corriente que consiste en asfalto y resinas (o una fracción de éstas) se mezcla con el catalizador (5) preparado recientemente, necesario para reintegrar el utilizado con la corriente de lavado (14), con la parte de materia prima pesada (1b) no alimentada en la sección de desasfaltado y opcionalmente con la corriente (15) (que se describirá adicionalmente en el texto) procedente del fondo de la columna de destilación (D) para formar una corriente (6) que se alimenta en el reactor de hidrotatamiento (HT) en el que se carga hidrógeno (o una mezcla de hidrógeno y H_2S) (7). Una corriente (8) que contiene el producto de hidrogenación y el catalizador en fase dispersa sale del reactor y es fraccionada en una columna de destilación (D) en la que las fracciones ligeras (9) y los productos destilables (10), (11) y (12) se separan del residuo de destilación que contiene el catalizador disperso y el carbón. Esta corriente, denominada alquitrán (13) se recicla totalmente, o en su mayor parte, excepto para un lavado (14), en el reactor de desasfaltado (SDA). Una parte de esta (15) puede ser enviada opcionalmente a la unidad de hidrotatamiento (HT).

45

A continuación se proporcionan algunos ejemplos para una mejor ilustración de la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1

Se realizaron los siguientes experimentos según el esquema representado en la figura 1.

Etapa de desasfaltado

- 5 - Materia prima: 300 g de residuo de destilación a vacío de petróleo crudo Ural (tabla 1)
- Agente de desasfaltado: 2.000 cc de propano líquido (extracción repetida 3 veces)
- Temperatura: 80°C
- Presión: 35 bares

Tabla 1: Características de residuo de destilación a vacío Ural 500°C+

Gravedad API	10,8
Azufre (% en peso)	2,6
Nitrógeno (% en peso)	0,7
CCR (% en peso)	18,9
Ni + V (ppm)	80 + 262

Etapa de hidrotratamiento

- 10 - Reactor: 3.000 cc, acero, con forma adecuada y equipado con agitación magnética
- Catalizador: 3.000 ppm de Mo/carga añadida usando naftenato de molibdeno como precursor
- Temperatura: 410°C
- Presión: 16 MPa de hidrógeno
- Tiempo de permanencia: 4 horas

15 *Etapa de separación instantánea*

Realizada por medio de un dispositivo de laboratorio para evaporación de líquidos (T = 120°C)

Resultados experimentales

20 Se realizaron 10 ensayos de desasfaltado consecutivos usando, para cada ensayo, una materia prima que consistía en residuo de destilación a vacío Ural (carga fresca) y un residuo atmosférico obtenido mediante una reacción de hidrotratamiento de asfaltenos de C₃ de la etapa previa con el fin de permitir el reciclado completo del catalizador añadido durante el primer ensayo. En cada etapa, el autoclave se alimentó con una cantidad de materia prima que consistía en residuo de destilación a vacío Ural (carga fresca) y asfaltenos de C₃ procedentes del desasfaltado, que fue tal como para llevar la masa total de la materia prima (materia prima fresca + asfaltenos de C₃ reciclados) a un valor inicial de 300 g.

25 La relación entre la cantidad de materia prima fresca y la cantidad de carga reciclada alcanzada en estas condiciones de operación fue de 1:1.

Los datos referidos a las corrientes de salida después del último reciclado (% en peso con respecto a la carga) son los siguientes:

- 30 - Gas: 7%
- Nafta (C₅ – 170°C): 8%
- Gasóleo atmosférico (AGO 170-350°C): 17%
- Petróleo desasfaltado (VGO + DAO): 68%

35 La corriente de asfalteno recuperada al final del ensayo contenía todo el catalizador alimentado inicialmente, sulfuros de los metales Ni y V producidos durante los 10 reciclados del hidrotratamiento y una cantidad de coque del orden de aproximadamente 1% en peso con respecto a la cantidad total de residuo Ural alimentado. En el ejemplo indicado, no hubo necesidad de realizar ningún lavado de la corriente reciclada.

La tabla 2 proporciona la caracterización del producto obtenido.

Tabla 2: Características de los productos de reacción del ensayo según el ejemplo 1

	Azufre % en peso	Nitrógeno (ppm)	Sp. Gr.	RCC % en peso	Ni + V (ppm)
Nafta C ₅ – 170°C	0,06	450	0,768	-	-
AGO 170 – 350°C	0,52	2.100	0,870	-	-
VGO + DAO	1,45	2.500	0,938	3	1

Ejemplo 2

5 Se realizó un experimento similar al descrito en el experimento 1, realizando la etapa de hidrotratamiento, sin embargo, a 420°C.

La relación entre la cantidad de materia prima fresca y la cantidad de producto reciclado alcanzada en estas condiciones de operación fue de 1:1,5.

Los datos referidos a las corrientes de salida después del último reciclado (% en peso con respecto a la carga) son los siguientes:

- 10
- Gas: 9%
 - Nafta (C₅ – 170°C): 11%
 - Gasóleo atmosférico (AGO 170-350°C): 24%
 - Petróleo desasfaltado (VGO + DAO): 56%

En el ejemplo indicado, no hubo necesidad de realizar ningún lavado de la corriente reciclada.

15 La tabla 3 proporciona la caracterización del producto obtenido.

Tabla 3: Características de los productos de reacción del ensayo según el ejemplo 2

	Azufre % en peso	Nitrógeno (ppm)	Sp. Gr.	RCC % en peso	Ni + V (ppm)
Nafta C ₅ – 170°C	0,05	300	0,759	-	-
AGO 170 – 350°C	0,51	1.950	0,864	-	-
VGO + DAO	1,45	2.200	0,922	2,5	1

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo muestra el uso de la relación

20
$$(v_{mezcla}/RT) (\delta_{ast} - \delta_{mezcla})^2 < k$$

indicada para evaluar los límites de compatibilidad de las diferentes corrientes que deben ser sometidas a hidrotratamiento..

Las corrientes usadas en los ejemplos 1 y 2 se caracterizaron para determinar las propiedades usadas en la relación anterior.

25 Partiendo de las propiedades indicadas en la tabla 4 y usando la relación anterior, se calcularon los valores del parámetro k en todas las situaciones posibles de mezcla de las dos corrientes: de 0% del primer componente y 100% del segundo componente hasta la situación inversa, es decir 100% del primer componente y 0% del segundo componente. La temperatura a la que se hizo la referencia para determinar las propiedades es 140°C.

Los valores obtenidos se indican el gráfico de la figura 2.

30

Tabla 4: Propiedades de las corrientes usadas en los ejemplos 1 y 2

Propiedades		Carga (RV)	Reciclado
δ_{mezcla}	$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	8,9	9,15
δ_{asf}	$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	9,2	9,4
v_{mezcla}	(cm^3/mol)	1.300	750
densidad@15°C	(g/cm^3)	0,912	1,11
K		0,28329	0,11350

Nótese en el gráfico que las dos corrientes separadas son estables ($k \leq 0,5$), mientras que la carga de residuo de destilación a vacío se hace inmediatamente inestable (valores de $k > 0,5$) con pequeñas adiciones de corriente reciclada. Para adiciones de corriente reciclada mayores que 25%, la mezcla se vuelve estable de nuevo (valores de $k \leq 0,5$).

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la conversión de materias primas pesadas elegidas entre los petróleos crudos pesados, residuos de destilación, petróleos pesados procedentes de tratamiento catalítico, alquitranes térmicos, alquitranes de arenas petrolíferas, varios tipos de carbones y otras materias primas de punto de ebullición elevado de origen hidrocarbonado conocidas como petróleos negros, mediante el uso combinado de las tres unidades de procedimiento siguientes: hidroconversión con catalizadores en fase lechada (HT), destilación o separación instantánea (D), desasfaltado (SDA), caracterizado por que las tres unidades operan con corrientes mixtas que consisten en carga fresca y corrientes recicladas, con el uso de las siguientes etapas:
- enviar al menos una fracción de la materia prima pesada a una sección de desasfaltado (SDA) en presencia de disolventes hidrocarbonados obteniendo dos corrientes, una que consiste en petróleo desasfaltado (DAO) y la otra de asfaltos;
 - mezclar el asfalto con un catalizador de hidrogenación adecuado y con la fracción restante de la materia prima pesada no enviada a la sección de desasfaltado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrot ratamiento (HT) en el que se carga hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H₂S;
 - enviar la corriente que contiene el producto de reacción del hidrot ratamiento y el catalizador en fase dispersa a una o más etapas de destilación o separación instantánea (D) con lo que se separan las fracciones más volátiles, entre las cuales los gases producidos en la reacción de hidrot ratamiento;
 - reciclar al menos 60% en peso del residuo de destilación (alquitran) o del líquido que sale de la unidad de separación instantánea, que contiene el catalizador en fase dispersa, rico en sulfuros metálicos producidos por la desmetalización de la carga, y posiblemente coque, en la zona de desasfaltado.
- 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos 80% en peso del residuo de destilación o del líquido que sale de la unidad de separación instantánea se recicla en la zona de desasfaltado.
- 3.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos 95% en peso del residuo de destilación o del líquido que sale de la unidad de separación instantánea se recicla en la zona de desasfaltado.
- 4.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos parte de la parte restante del residuo de destilación (alquitran) o del líquido que sale de la unidad de separación instantánea, no reciclada en la zona de desasfaltado, se recicla en la sección de hidrot ratamiento.
- 5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de destilación se realiza a presión reducida que varía de 0,001 a 0,5 MPa.
- 6.- El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la etapa de destilación se realiza a presión reducida que varía de 0,05 a 0,3 MPa.
- 7.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrot ratamiento se realiza a una temperatura que varía de 370 a 450°C y una presión que varía de 30 a 300 atm.
- 8.- El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la etapa de hidrot ratamiento se realiza a una temperatura que varía de 380 a 440°C y una presión que varía de 100 a 200 atm.
- 9.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de desasfaltado se realiza a temperaturas que varían de 40 a 200°C y una presión que varía de 1 a 70 atm.
- 10.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente de desasfaltado es una parafina ligera con de 3 a 6 átomos de carbono.
- 11.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de desasfaltado se realiza mediante extracción con un disolvente que opera en fase supercrítica.
- 12.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente que consiste en petróleo desasfaltado (DAO) se fracciona por destilación convencional.
- 13.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente que consiste en petróleo desasfaltado (DAO) se mezcla con los productos separados en la etapa de separación instantánea después de ser condensados.
- 14.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrogenación es un precursor fácilmente descomponible o un compuesto preformado basado en uno o más metales de transición.
- 15.- El procedimiento según la reivindicación 14, en el que el metal de transición es molibdeno.
- 16.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de catalizador en el reactor de hidroconversión, definido en base a la concentración de metal o metales presentes, varía de 350 a 10.000 ppm.

17.- El procedimiento según la reivindicación 16, en el que la concentración de catalizador en el reactor de hidroconversión varía de 1.000 a 8.000 ppm.

18.- El procedimiento según la reivindicación 17, en el que la concentración de catalizador en el reactor de hidroconversión varía de 1.500 a 5.000 ppm.

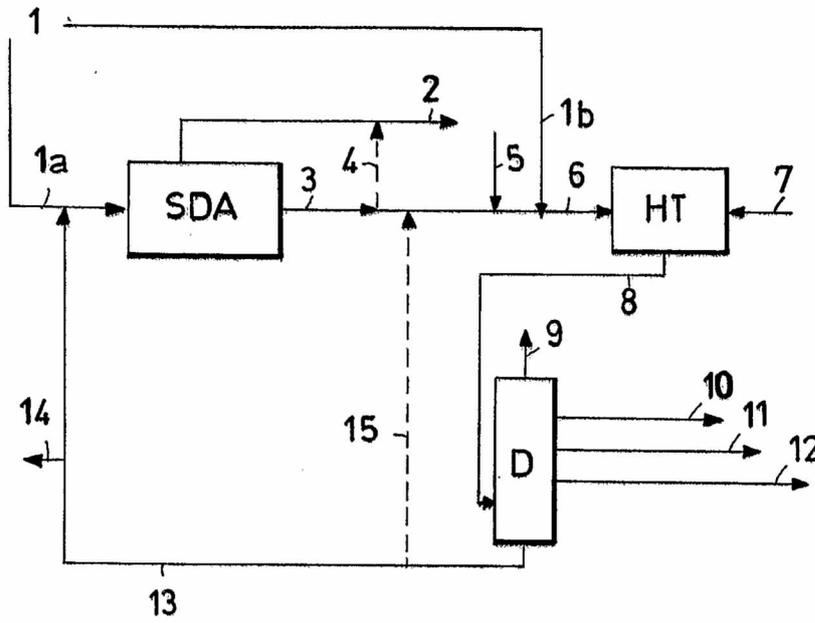


Fig.1

Fig.2

Variación del parámetro k en relación a la composición de la muestra.

