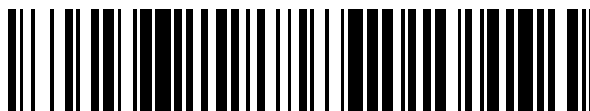


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 399**

51 Int. Cl.:

**C10G 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014 PCT/US2014/017742**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14158527**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014 E 14775243 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2970787**

54 Título: **Proceso para producir combustibles destilados y coque de grado ánodo a partir de residuos de vacío**

30 Prioridad:

**14.03.2013 US 201361784462 P**

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

**03.05.2019**

73 Titular/es:

**LUMMUS TECHNOLOGY LLC (100.0%)  
1515 Broad Street  
Bloomfield, NJ 07003-3096, US**

72 Inventor/es:

**SIELI, GARY;  
FAEGH, AHMAD;  
MUKHERJEE, UJJAL, K.;  
BALDASSARI, MARIO, C. y  
GREENE, MARVIN, I.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 711 399 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

Proceso para producir combustibles destilados y coque de grado ánodo a partir de residuos de vacío

### Campo de la descripción

5 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren en general a procesos para el aprovechamiento de corrientes de residuos de vacío derivadas de petróleo, arenas bituminosas, aceites de esquistos bituminosos, líquidos del carbón, alquitranes de la gasificación de carbón y crudos derivados biológicamente, entre otros. Más particularmente, las realizaciones en la presente memoria se refieren a procesos para producir combustibles destilados y coque de grado ánodo a partir de materias primas de hidrocarburos de residuos de vacío. Incluso más particularmente, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procesos para el aprovechamiento de materias primas de residuos de vacío a productos de combustible destilado usando hidrocrackeo en lecho fluidizado o en suspensión, coquización retardada, y aprovechamiento de gasóleo de vacío en lecho catalítico fijo.

### Antecedentes

15 Los procesos de coquización térmica permiten que las refinerías de crudo de petróleo procesen los hidrocarburos más pesados presentes en el petróleo, en las arenas bituminosas, y en otras fuentes de hidrocarburos. En general, los procesos de coquización térmica emplean la descomposición térmica de alta severidad (o "craqueo") para maximizar la conversión de alimentaciones de residuos muy pesados y de bajo valor a productos de hidrocarburos de menor punto de ebullición y alto valor. Las materias primas para estos procesos de coquización normalmente consisten en corrientes de procesos de refinería que no se pueden destilar, craquear catalíticamente, o procesar de otra forma adicional y económicamente para obtener corrientes de mezcla de grado combustible. Típicamente, estos materiales no son adecuados para operaciones catalíticas debido al ensuciamiento y/o desactivación del catalizador por la ceniza y los metales. Materias primas comunes para la coquización incluyen residuos de destilación atmosférica, residuos de destilación a vacío, aceites residuales de la unidad de craqueo catalítico, aceites residuales de la unidad de hidrocrackeo, y aceites residuales procedentes de otras unidades de la refinería.

25 Los tres tipos de procesos de coquización usados en las refinerías de crudo de petróleo e instalaciones de aprovechamiento para convertir las fracciones de hidrocarburos pesados en hidrocarburos más ligeros y coque de petróleo incluyen la coquización retardada, la coquización fluida, y la coquización flexible. En estos tres procesos de coquización, el coque de petróleo se considera un subproducto que se tolera en interés de una conversión más completa de los residuos de refinería en compuestos de hidrocarburos más ligeros. Los hidrocarburos resultantes y otros productos se trasladan desde el recipiente de coquización a un fraccionador en forma de vapor. Los líquidos craqueados más pesados (por ejemplo, gasóleos) se usan comúnmente como materias primas para su procesamiento adicional de refinería (por ejemplo, Unidades de Craqueo Catalítico en Lecho Fluidizado o FCCU, por sus siglas en inglés) que las transforman en una materia base para mezcla de combustible de transporte.

35 Las refinerías de crudo de petróleo han aumentado regularmente el uso de crudos más pesados en sus mezclas de crudo debido a su mayor disponibilidad y menores costos. Estos crudos más pesados tienen una mayor proporción de componentes de hidrocarburos pesados, lo que aumenta la necesidad de capacidad de coquización. Por lo tanto, el coquizador a menudo se convierte en un cuello de botella que limita el rendimiento de la refinería. Además, estos crudos pesados a menudo contienen altas concentraciones de grandes estructuras aromáticas (por ejemplo, asfaltenos y resinas) que contienen altas concentraciones de azufre, nitrógeno, y metales pesados, tales como vanadio y níquel.

40 Como resultado, las reacciones (o mecanismos) de coquización son sustancialmente diferentes y tienden a producir una estructura cristalina (o morfología) de coque más densa y compacta (frente a una estructura de tipo esponja) con altas concentraciones de contaminantes indeseables en el coque de petróleo y en los gasóleos del coquizador. Desafortunadamente, muchas de las mejoras tecnológicas que intentan lidiar con lo anterior (capacidad de la planta/cuellos de botella, cambios en la composición de la materia prima, etc.) han disminuido sustancialmente la calidad del coque de petróleo resultante. La mayoría de las mejoras tecnológicas y los crudos ácidos pesados tienden a desplazar el coque de petróleo desde un coque de tipo esponja porosa hacia un coque compacto con altas concentraciones de impurezas indeseables. Los cambios resultantes en la calidad del coque pueden requerir un cambio importante en la comercialización del coque (por ejemplo, de grado ánodo a grado combustible) y disminuir dramáticamente el valor del coque. Los cambios en la tecnología y los cambios asociados a la alimentación pueden tener como resultado un descenso en la calidad del coque de grado combustible, con menor materia volátil y poder calorífico superior, entre otras propiedades, haciendo que el coque de grado combustible producido sea menos deseable.

55 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 20100122931 describe un proceso que comprende enviar un residuo de vacío a una unidad de hidrocrackeo en suspensión (SHC, por sus siglas en inglés), fraccionar el efluente en una columna de destilación atmosférica para recuperar fracciones destiladas de la unidad de SHC (por sus siglas en inglés) y una corriente combinada de gasóleo de unidad de SHC (por sus siglas en inglés)/corriente de alquitrán de unidad de SHC (por sus siglas en inglés), opcionalmente enviar la corriente de gasóleo de unidad de SHC (por sus siglas en inglés)/alquitrán de unidad de SHC (por sus siglas en inglés) a una unidad de separación súbita a vacío

intermedia, enviar la corriente de gasóleo de unidad SHC (por sus siglas en inglés)/alquitrán de unidad de SHC (por sus siglas en inglés) a un coquizador, y fraccionar el efluente del coquizador para recuperar fracciones destiladas del coquizador y un producto de cola que se combina con la materia prima de residuo de vacío.

#### Resumen de las realizaciones reivindicadas

5 En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un proceso para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos de vacío. El proceso puede incluir: poner en contacto un hidrocarburo de residuos e hidrógeno con un catalizador de hidroconversión en un sistema reactor de hidroconversión de residuos; recuperar un efluente del sistema reactor de hidroconversión de residuos; separar el efluente del sistema reactor de hidroconversión de residuos para recuperar dos o más fracciones de hidrocarburos que incluyen al menos una fracción de residuos de vacío y una fracción de gasóleo pesado de vacío; combinar al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío y al menos una porción de la fracción de residuos de vacío para formar una fracción mixta de hidrocarburos pesados; alimentar al menos una porción de la fracción mixta de hidrocarburos pesados a un coquizador; operar el coquizador en condiciones para producir coque verde de grado ánodo e hidrocarburos destilados; recuperar los hidrocarburos destilados del coquizador; fraccionar los hidrocarburos destilados recuperados del coquizador para recuperar tres o más fracciones de hidrocarburos que incluyen una fracción de destilados ligeros, una fracción de gasóleo pesado del coquizador, y una fracción de recirculación del coquizador.

En otro aspecto, las realizaciones en la presente memoria se refieren a un sistema para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos. El sistema puede incluir: un sistema reactor de hidroconversión de residuos para poner en contacto un hidrocarburo de residuos e hidrógeno con un catalizador de hidroconversión; un sistema de fraccionamiento para separar un efluente recuperado procedente del sistema reactor de hidroconversión de residuos en dos o más fracciones de hidrocarburos que incluyen al menos una fracción de residuos de vacío y una fracción de gasóleo pesado de vacío; un dispositivo de mezcla para combinar al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío y al menos una porción de la fracción de residuos de vacío para formar una fracción mixta de hidrocarburos pesados; un coquizador para convertir la fracción mixta de hidrocarburos pesados para producir coque verde de grado ánodo e hidrocarburos destilados; un sistema de fraccionamiento para fraccionar los hidrocarburos destilados recuperados del coquizador en tres o más fracciones de hidrocarburos que incluyen una fracción de destilados ligeros, una fracción de gasóleo pesado del coquizador, y una fracción de recirculación del coquizador.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

#### 30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso simplificado de un proceso para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos según las realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 2 es un diagrama de flujo del proceso simplificado de un proceso para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos según las realizaciones descritas en la presente memoria.

35 La Figura 3 es un diagrama de flujo del proceso simplificado de una parte de un proceso para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos según las realizaciones en la presente memoria.

Los números similares representan partes iguales en todas las figuras.

#### Descripción detallada

40 En un aspecto, las realizaciones en la presente memoria se refieren en general a procesos para el aprovechamiento de corrientes de residuos de vacío derivadas de petróleo, arenas bituminosas, aceites de esquistos bituminosos, líquidos del carbón, alquitranes procedentes de la gasificación de carbón y crudos derivados biológicamente, entre otros. Más particularmente, las realizaciones en la presente memoria se refieren a procesos para producir combustibles destilados y coque de grado ánodo a partir de materias primas de hidrocarburos de residuos de vacío. Incluso más particularmente, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procesos para el aprovechamiento de materias primas de residuos de vacío a productos de combustible destilado usando hidrocrqueo en suspensión o en lecho fluidizado, coquización retardada, y aprovechamiento de gasóleo de vacío en lecho catalítico fijo.

Los procesos de hidroconversión descritos en la presente memoria se pueden usar para hacer reaccionar materias primas de hidrocarburos de residuos en condiciones de temperaturas y presiones elevadas en presencia de hidrógeno y de uno o más catalizadores de hidroconversión para convertir la materia prima en productos de peso molecular más bajo con niveles reducidos de contaminantes (tales como azufre y/o nitrógeno). Los procesos de hidroconversión pueden incluir, por ejemplo, hidrogenación, desulfuración, desnitrógenación, craqueo, conversión, desmetalización, y eliminación de metales, eliminación del Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) o de asfaltenos, etc.

55 Como se usa en la presente memoria, fracciones de hidrocarburos de residuos, o términos similares que se refieren a

hidrocarburos de residuos, se definen como una fracción de hidrocarburos con puntos de ebullición o un intervalo de ebullición por encima de aproximadamente 340°C, pero también podría incluir la totalidad de un crudo pesado que se procesa. Materias primas de hidrocarburos de residuos que se pueden usar con los procesos descritos en la presente memoria pueden incluir varias corrientes de refinería y otras corrientes de hidrocarburos, tales como residuos de la destilación atmosférica o a vacío del petróleo, aceites desasfaltados, alquitrán desasfaltado, colas de la torre de destilación a vacío o colas de la torre de destilación atmosférica hidrocraqueadas, gasóleos de vacío directos, gasóleos de vacío hidrocraqueados, aceites de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés), gasóleos de vacío procedentes de un proceso de hidrocrqueo en lecho fluidizado, aceites derivados de esquistos bituminosos, aceites derivados del carbón, betún de arenas bituminosas, aceites residuales, aceites crudos derivados biológicamente, aceites negros, así como otras corrientes similares de hidrocarburos, o una combinación de estos, cada uno de los cuales puede ser directo, derivado de un proceso, hidrocraqueado, parcialmente desulfurado, y/o parcialmente desmetalizado. En algunas realizaciones, las fracciones de hidrocarburos de residuos pueden incluir hidrocarburos con un punto de ebullición normal de al menos 480°C, al menos 524°C, o al menos 565°C.

En algunas realizaciones, la materia prima de residuos tiene un contenido de metales de menos de aproximadamente 100 ppm de níquel y menos de aproximadamente 200 ppm de vanadio, un contenido de azufre de menos de aproximadamente el 2,5 por ciento en peso, y un contenido de asfaltenos de menos de aproximadamente el 12 por ciento en peso. En diversas realizaciones, el residuo puede incluir al menos uno de un residuo de destilación atmosférica o a vacío de petróleo, aceites desasfaltados, alquitrán desasfaltado, colas de la torre de destilación a vacío o colas de la torre de destilación atmosférica hidrocraqueadas, gasóleo de vacío directo, gasóleo de vacío hidrocraqueado, aceites de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés), gasóleo de vacío procedente de un proceso de fluidizado, aceites derivados de esquistos bituminosos, aceites derivados del carbón, aceites crudos derivados biológicamente, betún de arenas bituminosas, aceites residuales, aceites negros. Por ejemplo, el hidrocarburo de residuos se puede derivar a partir de uno o más de aceites de crudo de petróleo Árabe Pesado, Árabe Ligero, Árabe Medio, Kuwait Exportación, Basora Ligero, Rubble, Bareín, Omán, Zakum Superior, REBCO, Kumkol, Ural, Azerí Ligero, Siberiano Ligero, Siberiano Pesado, y Tengiz. Los aceites derivados de esquistos bituminosos se pueden generar ya sea en un proceso de extracción in situ o en un proceso de filtración de aceites de esquistos bituminosos sobre el terreno. Los aceites derivados de la gasificación del carbón se pueden derivar a partir de un gasificador de lecho fijo o de un gasificador de lecho fluidizado, o de un gasificador de lecho móvil. Los aceites derivados del carbón se pueden derivar a partir de una unidad de pirólisis o de una unidad de licuefacción hidrotérmica o de una unidad de hidrolícuación térmica o de una unidad de hidrolícuación catalítica.

En referencia ahora a la Figura 1, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos. Una fracción de hidrocarburos de residuos 10 (residuo 10) y hidrógeno 12 se pueden alimentar a un sistema reactor de hidroconversión 13, que puede incluir uno o más reactores de hidroconversión en serie o en paralelo. En el sistema reactor de hidroconversión 13, el residuo y el hidrógeno se pueden poner en contacto con un catalizador de hidroconversión para convertir al menos una porción del residuo a hidrocarburos ligeros, desmetalizar los metales contenidos en el residuo, eliminar el Residuo de Carbono Conradson, o convertir de otra manera el residuo a productos útiles.

Reactores de hidroconversión útiles en las realizaciones de la presente memoria pueden incluir reactores o sistemas reactor de hidroconversión en lecho fluidizado, así como sistemas reactor de hidrocrqueo en suspensión, sistemas reactor de hidrocrqueo de VGO (por sus siglas en inglés) en lecho fijo, y/o sistemas reactor de hidrocrqueo de VGO (por sus siglas en inglés) en lecho fluidizado. En algunas realizaciones, los sistemas reactor de hidrocrqueo en lecho fijo pueden incluir uno o más como los descritos en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US 6.797.154; 6.783.660; 6.514.403; 6.224.747; 6.200.462; 6.096.190; 5.925.235; 5.593.570; 5.439.860; y 5.277.793.

Los índices de conversión en el sistema reactor de hidroconversión de residuos 13 pueden ser al menos el 50 % en algunas realizaciones, tales como al menos el 70 % o al menos el 85 % en otras realizaciones. El sistema reactor de hidroconversión de residuos 13 se puede operar a una presión aproximada en el intervalo de aproximadamente 6,9 MPa (1.000 psig) a aproximadamente 27,6 MPa (4.000 psig), a una LHSV (por sus siglas en inglés) en el intervalo de aproximadamente 0,1 L/h/L a aproximadamente 4,0 L/h/L, a una temperatura de reactor en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 500°C, una relación de hidrógeno/materia prima de residuos de vacío de entre aproximadamente 354-1.062 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> (2.000-6.000 SCF/Bbl), a una tasa de reposición de catalizador fresco en el intervalo de aproximadamente 0,29 (0,1) a aproximadamente 1,7 kg/m<sup>3</sup> (0,6 lb/Bbl de materia prima de residuos de vacío). Catalizadores útiles en el sistema reactor de hidroconversión 13 puede incluir uno o más de níquel, cobalto, wolframio, molibdeno y combinaciones de los mismos, ya sea no soportado o soportado sobre un sustrato poroso tal como sílice, alúmina, titanía, o combinaciones de los mismos, como se describirá con más detalle a continuación.

Después de la conversión en el sistema reactor de lecho fluidizado 13, los hidrocarburos parcialmente convertidos se pueden recuperar a través de la línea de flujo 15 y alimentarse a un sistema de fraccionamiento 18 para recuperar dos o más fracciones de hidrocarburos que incluyen al menos una fracción de residuo de vacío y una fracción de gasóleo pesado de vacío. Como se ilustra, el sistema de fraccionamiento 18 se puede usar para recuperar un gas de escape 20 que contiene los gases de hidrocarburos ligeros y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), una fracción de nafta ligera 22, una fracción de nafta pesada 24, una fracción de queroseno 26, una fracción de diésel 28, una fracción de gasóleo ligero de vacío 30, una fracción de gasóleo pesado de vacío 32, y una fracción de residuos de vacío 34. En algunas realizaciones, se puede reciclar una porción de la fracción del residuo de vacío 34, tal como a través de la línea de

flujo 37, para su procesamiento adicional en el sistema reactor de hidroconversión en lecho fluidizado 13. Por ejemplo, la fracción de residuos de vacío 34 o una porción de la misma se puede combinar con al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío 32 para formar una fracción mixta de hidrocarburos pesados 35. En algunas realizaciones, las condiciones aguas arriba y las relaciones de la alimentación se pueden controlar de modo que la fracción mixta de hidrocarburos pesados 35 tenga un contenido de níquel de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, un contenido de vanadio de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, una relación de asfaltenos/Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) de menos de 0,7 a 1, tal como menos de 0,5/1 o menos de 0,3/1, y un contenido total de azufre de menos de aproximadamente 24.000 ppm en peso.

La fracción mixta de hidrocarburos pesados 35 se puede alimentar luego a un sistema coquizador 36, que se puede operar en condiciones para producir coque verde de grado ánodo e hidrocarburos destilados. En algunas realizaciones, el sistema coquizador 36 puede incluir una o más unidades de coquización retardada (coquizadores retardados).

El coquizador se puede operar a una temperatura de salida del serpentín del calentador de al menos 500°C, tal como al menos 520°C, a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,1 MPa (20 psig) a aproximadamente 0,2 MPa (35 psig). La temperatura de salida del vapor del tambor de coque se puede controlar para que sea al menos 450°C, al menos 460°C, al menos 470°C, o al menos 480°C. Los tiempos de secado después del ciclo de coquización pueden ser al menos 2 horas, al menos 4 horas, al menos 6 horas, o al menos 8 horas, en varias realizaciones. Por ejemplo, la temperatura de salida del vapor del tambor de coque se puede controlar para que sea al menos 470°C o 480°C con tiempos de secado de al menos 5 horas y preferiblemente de al menos 8 horas, o a temperaturas de al menos 450°C o de al menos 460°C con un tiempo de secado de al menos 6 horas o de al menos 7 horas, donde el secado se lleva a cabo mediante el paso de una corriente de vapor sobrecalentado a través del tambor de coque lleno.

Los hidrocarburos destilados se pueden recuperar del sistema de coquización 36 a través de la línea de flujo 40 y se pueden fraccionar en un sistema de fraccionamiento 38 para recuperar tres o más fracciones de hidrocarburos, tal como una fracción de destilados ligeros 21, una fracción de gasóleo pesado del coquizador 23, y una fracción de recirculación del coquizador 25. En algunas realizaciones, la fracción de gasóleo pesado del coquizador 23 tiene un Índice Policíclico basado en Espectrofotometría de Absorción Ultravioleta de menos de 10.000, tal como menos de aproximadamente 6.000 o menos de aproximadamente 4.000.

En algunas realizaciones, la fracción mixta de hidrocarburos pesados 35 se puede mezclar con la fracción de recirculación del coquizador 25 para formar una mezcla de alimentación del coquizador 39. Como las propiedades del coque resultante se pueden ver afectadas por la calidad de la alimentación, puede ser deseable limitar la cantidad de la fracción de recirculación del coquizador en la mezcla de alimentación del coquizador. En algunas realizaciones, la fracción de recirculación del coquizador constituye menos del 30 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador, tal como desde aproximadamente el 15 por ciento en peso hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador.

La fracción de gasóleo pesado del coquizador 23 y el hidrógeno 29 se pueden poner en contacto con un catalizador de hidroconversión en un sistema reactor de hidroconversión 94, que puede incluir uno o más reactores de hidroconversión en lecho fijo, para convertir al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado del coquizador 23 a hidrocarburos de grado de combustibles destilados. Se puede recuperar un efluente 96 del sistema reactor de hidroconversión 94 y fraccionarlo en un sistema de fraccionamiento para formar dos o más fracciones de hidrocarburos. Por ejemplo, el efluente 96 se puede separar en un gas de salida 99 que contiene gases de hidrocarburos ligeros, una fracción de nafta ligera 100, una fracción de nafta pesada 102, una fracción de queroseno 104, una fracción de diésel 106, una fracción de gasóleo ligero de vacío 108, una fracción de gasóleo pesado 110, y una fracción de residuos de vacío 112. Una o más de estas fracciones se pueden reciclar opcionalmente al sistema reactor de hidroconversión 13, al sistema de fraccionamiento 38, al sistema reactor 94, o al sistema coquizador 36.

El coque verde de grado ánodo producido según los procesos en la presente memoria puede tener las siguientes propiedades: níquel menos de aproximadamente 175 ppm; vanadio menos de aproximadamente 250 ppm; azufre menos de aproximadamente 35.000 ppm en peso; Índice de Capacidad de Molienda de Hardgrove (HGI, por sus siglas en inglés) de menos de aproximadamente 100, y Materia Combustible Volátil de menos de aproximadamente el 12 % en peso. Con el fin de hacer coque verde de grado ánodo según las realizaciones de la presente memoria, que es de mucho más alto en valor comercial en comparación con el coque de petróleo normal o de "grado de combustible", la unidad de hidroconversión inicial y la unidad de coquización retardada tienen que operar en un intervalo específico de severidades dictadas por la naturaleza de la materia prima de residuos a vacío en particular. Para producir coque de grado ánodo, la unidad de lecho fluidizado se debe operar a la severidad adecuada para producir un aceite de residuo de vacío no convertido adecuado para la conversión en una unidad de Coquización Retardada para producir un coque verde con las especificaciones correctas para producir coque de grado ánodo. La severidad de la Coquización Retardada tendrá que ser controlada con el fin de alcanzar las especificaciones requeridas para el coque de grado ánodo. La combinación de las severidades de operación correctas tanto en la unidad de hidrocrackeo en lecho fluidizado como en la unidad de coquización retardada no es obvia ni trivial.

En algunas realizaciones, el sistema coquizador 36 se puede operar a una Relación de Rendimiento del Coquizador, definida como la suma de la velocidad de la alimentación fresca del coquizador más la velocidad de la recirculación

de los líquidos del coquizador dividida por la velocidad de la alimentación fresca del coquizador sobre una base volumétrica líquida, de menos de aproximadamente 1,25/1, tal como menos de aproximadamente 1,20/1 o menos de aproximadamente 1,15/1.

5 En referencia ahora a la Figura 2, se ilustra un diagrama de flujo del proceso simplificado de los procesos según las realizaciones de la presente memoria para el aprovechamiento de hidrocarburos de residuos y para la producción de coque verde de grado ánodo. Una fracción de hidrocarburos de residuos (residuo) 10 e hidrógeno 12 se pueden alimentar a un sistema reactor de lecho fluidizado 14, que puede incluir uno o más reactores de lecho fluidizado dispuestos en serie o en paralelo, en donde se ponen en contacto los hidrocarburos y el hidrógeno con un catalizador de hidroconversión para reaccionar al menos una porción del residuo con hidrógeno para formar hidrocarburos ligeros, desmetalizar los metales contenidos en el residuo, eliminar el Residuo de Carbono Conradson, o convertir de otra manera el residuo de destilación a productos útiles.

10 Los reactores en el sistema reactor de lecho fluidizado 14 se pueden operar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 380°C a aproximadamente 450°C, a presiones parciales de hidrógeno en el intervalo de aproximadamente 7 MPa (70 bares) a aproximadamente 17 MPa (170 bares), y a velocidades espaciales por hora del líquido (LHSV, por sus siglas en inglés) en el intervalo de aproximadamente 0,2 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 2,0 h<sup>-1</sup>. Dentro de los reactores de lecho fluidizado, el catalizador se puede volver a mezclar y mantener en un movimiento aleatorio mediante la recirculación del producto líquido. Esto se puede lograr separando primero el aceite recirculado de los productos gaseosos. El aceite se puede recircular luego por medio de una bomba externa, o, como se ilustra, por una bomba con un impulsor montado en la cabeza inferior del reactor.

15 Las conversiones objetivo en el sistema reactor de lecho fluidizado 14 pueden estar en el intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso, tal como mayores de aproximadamente el 50 %, mayores de aproximadamente el 70 %, o mayores de aproximadamente el 85 %, donde la conversión puede depender de las condiciones de operación y de las propiedades de la materia prima que se está procesando. En cualquier caso, las conversiones objetivo se deben mantener por debajo del nivel donde la formación de sedimentos se vuelve excesiva y, por lo tanto, impide la continuidad de las operaciones. Además de convertir los hidrocarburos de residuos a hidrocarburos ligeros, la eliminación de azufre puede estar en el intervalo de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 65 % en peso, la eliminación de metales puede estar en el intervalo de aproximadamente el 40 % en peso al 65 % en peso, y la eliminación del Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) puede estar en el intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso.

20 La severidad del reactor se puede definir como la temperatura promedio del catalizador en grados Fahrenheit de los catalizadores cargados en el uno o más reactores de hidrocrqueo en lecho fluidizado multiplicada por la presión parcial promedio de hidrógeno de los reactores de hidrocrqueo en lecho fluidizado en bares absolutos y divididos por la LHSV (por sus siglas en inglés) en los reactores de hidrocrqueo en lecho fluidizado. La severidad del reactor del sistema reactor de lecho fluidizado 14 puede estar en el intervalo de aproximadamente 105.000°F-Bar-h a aproximadamente 446.000°F-Bar-h.

25 Después de la conversión en el sistema reactor de lecho fluidizado 14, los hidrocarburos parcialmente convertidos se pueden recuperar a través de la línea de flujo 16 como un efluente mixto de vapor/líquido y alimentarse a un sistema de fraccionamiento 18 para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos. Como se ilustra, el sistema de fraccionamiento 18 se puede usar para recuperar un gas de escape 20 que contiene los gases de hidrocarburos ligeros y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), una fracción de nafta ligera 22, una fracción de nafta pesada 24, una fracción de queroseno 26, una fracción de diésel 28, una fracción de gasóleo ligero de vacío 30, una fracción de gasóleo pesado de vacío 32, y una fracción de residuos de vacío 34. En algunas realizaciones, se puede reciclar una porción de la fracción de residuos de vacío 34, tal como a través de la línea de flujo 37, para su procesamiento adicional en el sistema reactor de hidroconversión en lecho fluidizado 14.

30 El sistema de fraccionamiento 18 (no ilustrado en detalle) puede incluir, por ejemplo, un separador de alta presión y alta temperatura (HP/HT, por sus siglas en inglés) para separar el vapor efluente de los líquidos efluentes. El vapor separado se puede enviar a través de una sección de enfriamiento, purificación, y compresión de gases de reciclado, o se puede procesar primero a través de un Sistema Reactor de Hidroprocesado Integrado (IHRS, por sus siglas en inglés), que puede incluir uno o más reactores de hidroconversión adicionales, solo o en combinación con destilados externos y/o destilados generados en el proceso de hidrocrqueo y, posteriormente, enviarlo a una sección de enfriamiento, purificación, y compresión de gases.

35 El líquido separado del separador de HP/HT (por sus siglas en inglés) se puede someter a destilación súbita y enviarlo a un sistema de destilación atmosférica junto con otros productos de destilado recuperados de la sección de enfriamiento y purificación de gases. Las colas de las torres atmosféricas, tales como los hidrocarburos con un punto de ebullición inicial de al menos aproximadamente 340°C, tales como con un punto de ebullición inicial en el intervalo de aproximadamente 340°C a aproximadamente 427°C, se pueden procesar adicionalmente luego a través de un sistema de destilación a vacío para recuperar los destilados de vacío.

El producto de cola de la torre de vacío, tal como los hidrocarburos con un punto de ebullición inicial de al menos aproximadamente 480°C, tal como con un punto de ebullición inicial en el intervalo de aproximadamente 480°C a

aproximadamente 565°C, se puede enviar luego con una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío 32, como una materia prima mixta del coquizador 35, a un sistema de coquización 36 para la producción de coque verde de grado ánodo.

5 La materia prima del coquizador 35 se puede introducir en la parte inferior de un fraccionador del coquizador 38, donde se combina con los hidrocarburos condensados procedentes de la corriente de vapor del coquizador 40. La mezcla resultante 42 se bombea luego a través de un calentador del coquizador 44, donde se calienta a la temperatura de coquización deseada, tal como entre 454°C (850°F) y 593°C (1.100°F), causando una vaporización parcial y un craqueo leve de la materia prima del coquizador. La temperatura de la materia prima del coquizador calentada 46 se puede medir y controlar mediante el uso de un sensor de temperatura 48 que envía una señal a una válvula de control 10 50 para regular la cantidad de combustible 52 que se alimenta al calentador 44. Si se desea, se puede inyectar vapor o agua de alimentación de caldera 54 en el calentador para reducir la formación de coque en los tubos 56.

15 La materia prima del coquizador calentada 46 se puede recuperar del calentador del coquizador 44 como una mezcla de vapor-líquido para alimentar a los tambores de coquización 58. Se pueden usar dos o más tambores 58 en paralelo para proporcionar una operación en continuo durante el ciclo de operación (producción de coque, recuperación de coque (descoquización), preparación para el siguiente ciclo de producción de coque, repetición). Se proporciona suficiente tiempo de residencia en el tambor de coquización 58 para permitir que se completen las reacciones de craqueo térmico y de coquización. De esta manera, la mezcla vapor-líquido se craquea térmicamente en el tambor de coquización 58 para producir hidrocarburos ligeros, que se vaporizan y salen del tambor de coque a través de la línea de flujo 60. El coque de petróleo y algunos residuos (por ejemplo, hidrocarburos craqueados) permanecen en el tambor 20 de coquización 58. Cuando el tambor de coquización 58 está suficientemente lleno de coque, termina el ciclo de coquización. La materia prima del coquizador calentada 46 se cambia luego desde el primer tambor de coquización 58 a un tambor de coquización paralelo para iniciar su ciclo de coquización. Mientras tanto, comienza el ciclo de descoquización en el primer tambor de coquización.

25 En el ciclo de descoquización, se enfría el contenido del tambor de coquización, se eliminan los hidrocarburos volátiles restantes, se perfora o se extrae de otra manera el coque del tambor de coquización, y se prepara el tambor de coquización para el siguiente ciclo de coquización. El enfriamiento del coque normalmente ocurre en tres etapas distintas. En la primera etapa, el coque se enfría y se extrae mediante vapor u otro medio de extracción 62 para maximizar económicamente la eliminación de hidrocarburos recuperables arrastrados o que de otra manera permanecen en el coque. En la segunda etapa de enfriamiento, se inyecta agua u otro medio de enfriamiento 64 para reducir la temperatura del tambor de coquización mientras se evita el choque térmico al tambor de coquización. El 30 agua evaporada procedente de este medio de enfriamiento promueve aún más la eliminación de hidrocarburos vaporizables adicionales. En la etapa final de enfriamiento, el tambor de coquización se enfría rápidamente con agua u con otro medio de enfriamiento rápido 66 para disminuir rápidamente la temperatura del tambor de coquización a condiciones favorables para la eliminación segura del coque. Una vez que se completa el enfriamiento rápido, se 35 retiran las cubiertas inferior y superior 68, 70 del tambor de coquización 58. El coque verde de grado ánodo 72 se extrae luego del tambor de coquización. Después de la extracción del coque, se colocan de nuevo las cubiertas del tambor de coquización 68, 70, se precalienta el tambor de coquización 58, y se prepara para el siguiente ciclo de coquización.

40 Los vapores de hidrocarburos ligeros recuperados como una fracción de cabeza 60 procedentes del tambor de coquización 58 se transfieren luego al fraccionador del coquizador 38 como una corriente de vapor del coquizador 40, donde se separan en dos o más fracciones de hidrocarburos y se recuperan. Por ejemplo, del fraccionador se pueden extraer una fracción de gasoil pesado del coquizador (HCGO, por sus siglas en inglés) 74, y una fracción de gasoil ligero del coquizador (LCGO, por sus siglas en inglés) 76 a los intervalos de temperatura de ebullición deseados. El HCGO (por sus siglas en inglés) puede incluir, por ejemplo, hidrocarburos con un punto de ebullición en el intervalo 45 de 343°C-464°C (650-870°F). El LCGO (por sus siglas en inglés) puede incluir, por ejemplo, hidrocarburos con un punto de ebullición en el intervalo de 204°C-343°C (400-650°F). En algunas realizaciones, también se pueden recuperar otras fracciones de hidrocarburos del fraccionador del coquizador 38, tal como una fracción de aceite de enfriamiento rápido 78, que puede incluir hidrocarburos más pesados que el HCGO (por sus siglas en inglés), y/o una 50 fracción de aceite de lavado 80. La corriente de cabeza del fraccionador, la fracción de gas húmedo del coquizador 82, va a un separador 84, donde se separa en una fracción de gas seco 86, una fracción de agua/acuosa 88, y una fracción de nafta 90. Una porción de la fracción de nafta 90 se puede devolver al fraccionador como un refluo 92. También se pueden usar otros esquemas de fraccionamiento, y pueden dar lugar a fracciones ligeras de gas de petróleo, fracciones de nafta del coquizador, fracciones de diésel del coquizador, y/u otras fracciones de hidrocarburos, según se desee.

55 La temperatura de los materiales dentro del tambor de coquización 58 a lo largo de la etapa de formación de coque y de la etapa de secado se puede usar para controlar el tipo de estructura cristalina del coque y la cantidad de material combustible volátil en el coque. La temperatura de los vapores que salen del tambor de coque a través de la línea de flujo 60 es, por lo tanto, un importante parámetro de control usado para representar la temperatura de los materiales dentro del tambor de coquización 58 durante el proceso de coquización, y se puede controlar como se describe en la 60 presente memoria.

La temperatura de la fracción de vapor de cabeza del tambor de coquización 60 se puede usar para monitorear y

controlar el proceso de coquización y la calidad del producto de coque (contenido de VCM, por sus siglas en inglés, estructura cristalina, etc.). En algunas realizaciones, la temperatura del producto de vapor recuperado del tambor de coquización se puede controlar, por ejemplo, mediante el uso de un sistema de control digital (DCS, por sus siglas en inglés) o mediante el uso de otros sistemas de control de procesos para que esté dentro del intervalo de aproximadamente 371°C (700°F) a aproximadamente 482°C (900°F); en el intervalo de aproximadamente 385°C (725°F) a aproximadamente 468°C (875°F) en otras realizaciones; en el intervalo de aproximadamente 399°C (750°F) a aproximadamente 454°C (850°F) en otras realizaciones; y en el intervalo de aproximadamente 413°C (775°F) a aproximadamente 427°C (800°F) en otras realizaciones adicionales. En algunas realizaciones, la temperatura de salida del calentador del coquizador puede estar en el intervalo de aproximadamente 482°C (900°F) a aproximadamente 593°C (1.100°F). El DCS (por sus siglas en inglés) también se puede usar para controlar el ciclo de descoquización, como se describe a continuación.

Para inhibir la formación de coque compacto y/o para promover la formación del deseable coque de tipo esponja se pueden añadir diversos agentes químicos y/o biológicos al proceso de coquización. En realizaciones particulares, se puede añadir un agente antiespumante, tal como un aditivo a base de silicio. Los agentes químicos y/o biológicos se pueden añadir en cualquier punto del proceso.

Tras la conversión y el fraccionamiento en el sistema coquizador 36 y en el sistema de fraccionamiento 38, la fracción de gasóleo pesado del coquizador 74 se puede alimentar a un sistema reactor de hidroconversión 94, que puede incluir uno o más reactores de hidroconversión en lecho fijo. Los reactores de hidroconversión en lecho fijo 94 pueden contener catalizadores de hidroprocesado adaptados a una o más reacciones de hidroconversión tales como hidrocrackeo, hidrosulfuración, hidrosulfuración, saturación de olefinas, hidrosulfuración e hidrosulfuración. En algunas realizaciones, los reactores de hidroconversión en lecho fijo 94 puede contener una mezcla de catalizadores de hidrotratamiento y catalizadores de hidrocrackeo. Ejemplos de catalizadores que se pueden usar, pero que no se limitan a estos, se pueden encontrar en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US 4.990.243; US 5.215.955; y US 5.177.047. En algunas realizaciones, los reactores de hidroconversión en lecho fijo 94 pueden no proporcionar desmetalización alguna y pueden no ser necesarios catalizadores de desmetalización.

Después de la reacción, el efluente 96 recuperado del sistema reactor de hidroconversión 94 se puede enviar a un sistema de fraccionamiento 98 para la separación del efluente en dos o más fracciones de hidrocarburos. Por ejemplo, el efluente 96 se puede separar en un gas de salida 99 que contiene gases de hidrocarburos ligeros, una fracción de nafta ligera 100, una fracción de nafta pesada 102, una fracción de queroseno 104, una fracción de diésel 106, una fracción de gasóleo ligero de vacío 108, una fracción de gasóleo pesado 110, y una fracción de residuos de vacío 112. Una o más de estas fracciones se pueden reciclar opcionalmente al sistema reactor de hidroconversión 14, al sistema de fraccionamiento 38, al sistema reactor 94, o al sistema de coquización 36.

La Figura 3 ilustra una realización para el IHRS (por sus siglas en inglés) mencionado anteriormente; sin embargo, los expertos en la técnica pueden imaginar fácilmente otras realizaciones basándose en la siguiente descripción. Los hidrocarburos parcialmente convertidos recuperados a través de la línea de flujo 16 procedentes del sistema reactor de lecho fluidizado 14 se pueden enfriar en un intercambiador de calor (no mostrado) y alimentarse a un separador V/L de HP/HT (por sus siglas en inglés) 120 donde se pueden separar una corriente de vapor 122 que incluye los productos ligeros y los destilados que hierven por debajo de aproximadamente el punto de ebullición normal 538°C (1.000°F), y una corriente de líquido 124 que incluye los residuos sin reaccionar, y procesar por separado en un equipo aguas abajo. La corriente de vapor 122 se puede alimentar a un reactor de hidroprocesado en lecho fijo 126 para realizar hidrotratamiento, hidrocrackeo o una combinación de los mismos. Una corriente efluente 128 procedente del sistema reactor de IHRS (por sus siglas en inglés) en lecho fijo se alimenta a la torre atmosférica 18A del sistema de fraccionamiento 18 para recuperar diversas fracciones como se describe con respecto a la Figura 2. La corriente de líquido 124 se puede enfriar en un intercambiador de calor (no mostrado) y despresurizar en un sistema de reducción de presión (no mostrado) antes de ser alimentada a un sistema de fraccionamiento a vacío 18B del sistema de fraccionamiento 18 para recuperar varias fracciones como se describe con respecto a la Figura 2.

Las composiciones de catalizadores de hidroconversión para su uso en el proceso de hidroconversión según las realizaciones descritas en la presente memoria son bien conocidas por los expertos en la técnica y varias composiciones están disponibles comercialmente de W. R. Grace & Co., Criterion Catalysts & Technologies, y Albemarle, entre otros. Los catalizadores de hidroconversión adecuados pueden incluir uno o más elementos seleccionados de los Grupos 4-12 de la Tabla Periódica de los Elementos. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidroconversión según las realizaciones descritas en la presente memoria pueden comprender, consistir en, o consistir esencialmente en uno o más de níquel, cobalto, wolframio, molibdeno y combinaciones de los mismos, ya sea no soportado o soportado sobre un sustrato poroso tal como sílice, alúmina, titanía, o combinaciones de los mismos. Ya sea suministrado por un fabricante o como resultado de un proceso de regeneración, los catalizadores de hidroconversión pueden estar en forma de óxidos metálicos, por ejemplo. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidroconversión se pueden sulfurar previamente y/o acondicionar previamente antes de la introducción en el(los) reactor(es) de hidrocrackeo.

Los catalizadores de hidrotratamiento de destilados que pueden ser útiles incluyen un catalizador seleccionado de aquellos elementos que se sabe que proporcionan actividad de hidrogenación catalítica. Generalmente se elige al



menos un componente de metal seleccionado de los elementos de los Grupos 8-10 y/o de los elementos del Grupo 6. Los elementos del Grupo 6 pueden incluir cromo, molibdeno, y wolframio. Los elementos de los Grupos 8-10 pueden incluir hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. La(s) cantidad(es) del(de los) componente(s) de hidrogenación en el catalizador varía(n) adecuadamente de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso del(de los) componente(s) de metal de los Grupos 8-10 y de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 25 % en peso del(de los) componente(s) de metal del Grupo 6, calculado como óxido(s) de metal por 100 partes en peso del total del catalizador, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del catalizador antes de la sulfuración. Los componentes de hidrogenación en el catalizador pueden estar en forma oxidada y/o sulfídica. Si una combinación de al menos un componente de metal del Grupo 6 y un componente de metal del Grupo 8 está presente como óxidos (mixtos), la combinación se someterá a un tratamiento de sulfuración antes de su uso adecuado en el hidrocrackeo. En algunas realizaciones, el catalizador comprende uno o más componentes de níquel y/o cobalto, y uno o más componentes de molibdeno y/o wolframio, o uno o más componentes de platino y/o paladio. Son útiles los catalizadores que contienen níquel y molibdeno, níquel y wolframio, platino y/o paladio.

El catalizador de hidrotratamiento de residuos que puede ser útil incluye catalizadores generalmente compuestos por un componente de hidrogenación, seleccionado de los elementos del Grupo 6 (tales como molibdeno y/o wolframio) y de los elementos de los Grupos 8-10 (tales como cobalto y/o níquel), o una mezcla de los mismos, que pueden estar soportados sobre un soporte de alúmina. El óxido de fósforo (Grupo 15) está opcionalmente presente como un ingrediente activo. Un catalizador típico puede contener del 3 al 35 % en peso de componentes de hidrogenación, con un aglutinante de alúmina. Los gránulos de catalizador pueden variar en tamaño de 0,8 mm (1/32 de pulgada) a 3,1 mm (1/8 de pulgada), y pueden ser de una forma esférica, extruida, trilobulada o cuadrilobulada. En algunas realizaciones, la alimentación que pasa a través de la zona del catalizador entra en contacto primero con un catalizador preseleccionado para la eliminación de metales, aunque también puede ocurrir cierta eliminación de azufre, nitrógeno y de compuestos aromáticos. Las subsiguientes capas del catalizador se pueden usar para la eliminación de azufre y de nitrógeno, aunque también se espera que catalicen la eliminación de metales y/o las reacciones de craqueo. La(s) capa(s) del catalizador para la desmetalización, cuando está(n) presente(s), puede(n) comprender catalizador(es) con un tamaño promedio de poro que varía de  $1,25 \cdot 10^{-8}$  a  $2,25 \cdot 10^{-8}$  m (125 a 225 Angstroms) y un volumen de poro que varía de 0,5-1,1  $\text{cm}^3/\text{g}$ . La(s) capa(s) del catalizador para la desnitrogenación/desulfuración puede(n) comprender catalizador(es) con un tamaño de poro promedio que varía de  $10^{-8}$  m a  $1,9 \cdot 10^{-8}$  m (100 a 190 Angstroms) con un volumen de poro de 0,5-1,1  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.990.243 describe un catalizador de hidrotratamiento con un tamaño de poro de al menos aproximadamente  $6 \cdot 10^{-9}$  m (60 Angstroms), y preferiblemente de aproximadamente  $7,5 \cdot 10^{-9}$  m (75 Angstroms) a aproximadamente  $1,2 \cdot 10^{-8}$  m (120 Angstroms). Un catalizador de desmetalización útil para el presente proceso se describe, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.976.848. Asimismo, catalizadores útiles para la desulfuración de corrientes pesadas se describen, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 5.215.955 y 5.177.047. Catalizadores útiles para la desulfuración de destilados medios, corrientes de gasóleo de vacío y corrientes de nafta se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número. 4.990.243.

Los catalizadores de hidrotratamiento de residuos útiles incluyen catalizadores con una base refractaria porosa formada por alúmina, sílice, fósforo, o varias combinaciones de estos. Se pueden usar uno o más tipos de catalizadores como catalizador de hidrotratamiento de residuos, y cuando se usan dos o más catalizadores, los catalizadores pueden estar presentes en la zona del reactor como capas. Los catalizadores en la(s) capa(s) inferior(es) pueden tener una buena actividad de desmetalización. Los catalizadores también pueden tener actividad de hidrogenación y de desulfuración, y puede ser ventajoso usar catalizadores de tamaño grande de poro para maximizar la eliminación de metales. Los catalizadores con estas características no son óptimos para la eliminación del Residuo de Carbono Conradson y del azufre. El tamaño promedio de poro para el catalizador en la capa o capas inferiores generalmente será al menos  $6 \cdot 10^{-9}$  m (60 Angstroms) y en muchos casos será considerablemente mayor. El catalizador puede contener un metal o una combinación de metales tales como níquel, molibdeno, o cobalto. Los catalizadores útiles en la capa o capas inferiores se describen en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 5.071.805, 5.215.955 y 5.472.928. Por ejemplo, catalizadores como los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.472.928 y con al menos el 20 % de los poros en el intervalo de  $1,3 \cdot 10^{-8}$  a  $1,7 \cdot 10^{-8}$  m (130 a 170 Angstroms), basados en el método de nitrógeno, pueden ser útiles en la(s) capa(s) inferior(es) de los catalizadores. Los catalizadores presentes en la capa o capas superiores de la zona del catalizador deben tener una mayor actividad de hidrogenación en comparación con los catalizadores en la capa o capas inferiores. Por consiguiente, los catalizadores útiles en la capa o capas superiores se pueden caracterizar por tamaños de poros más pequeños y una mayor actividad en la eliminación del Residuo de Carbono Conradson, en la desnitrogenación, y en la desulfuración. Típicamente, los catalizadores contendrán metales tales como, por ejemplo, níquel, wolframio, y molibdeno para mejorar la actividad de hidrogenación. Por ejemplo, los catalizadores como los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.472.928 y con al menos el 30 % de los poros en el intervalo de  $9,5 \cdot 10^{-9}$  a  $1,35 \cdot 10^{-8}$  m (95 a 135 Angstroms), basados en el método de nitrógeno, pueden ser útiles en las capas superiores de los catalizadores. Los catalizadores pueden ser catalizadores conformados o catalizadores esféricos. Además, se pueden usar catalizadores densos y menos friables en las zonas de catalizador fijo y de flujo ascendente para minimizar la rotura de las partículas del catalizador y el arrastre de las partículas en el producto recuperado del reactor.

Un experto en la materia reconocerá que las diversas capas del catalizador pueden no estar formadas por solo un único catalizador, sino que pueden estar compuestas por una mezcla de diferentes catalizadores para lograr el nivel

- 5 óptimo de eliminación del Residuo de Carbono Conradson o de metales, y de desulfuración por esa capa. Aunque se producirá cierta hidrogenación en la parte inferior de la zona, la eliminación del Residuo de Carbono Conradson, del nitrógeno, y del azufre pueden tener lugar principalmente en la capa o capas superiores. Obviamente, también se llevará a cabo la eliminación adicional de metales. El catalizador específico o la mezcla de catalizadores seleccionada para cada capa, el número de capas en la zona, el volumen proporcional en el lecho de cada capa, y las condiciones específicas de hidrotreamiento seleccionadas dependerán de la materia prima que se procesa en la unidad, del producto deseado a recuperar, así como de consideraciones comerciales tales como el costo del catalizador. Todos estos parámetros están dentro de la habilidad de una persona involucrada en la industria del refinado de petróleo y no deberían necesitar de un desarrollo adicional en la presente memoria.
- 10 Si bien las realizaciones se describieron anteriormente con respecto a sistemas de fraccionamiento por separado 18, 38, 98, las realizaciones descritas en la presente memoria también contemplan el fraccionamiento de dos o más efluentes 16, 35, 40, 96 en un sistema de fraccionamiento común. Por ejemplo, los efluentes 16, 96 se pueden alimentar a un circuito común de enfriamiento, purificación, y compresión de gases antes de su procesamiento adicional en una torre atmosférica y en una torre de vacío como se describió anteriormente.
- 15 Como se describió anteriormente, las realizaciones en la presente memoria se refieren a un sistema para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos. El sistema puede incluir: un sistema reactor de hidroconversión de residuos para poner en contacto un hidrocarburo de residuos e hidrógeno con un catalizador de hidroconversión; un sistema de fraccionamiento para separar un efluente recuperado del sistema reactor de hidroconversión de residuos en dos o más fracciones de hidrocarburos que incluyen al menos una fracción de residuos de vacío y una fracción de gasóleo pesado de vacío; un dispositivo de mezcla para combinar al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío y al menos una porción de la fracción de residuos de vacío para formar una fracción mixta de hidrocarburos pesados; un coquizador para convertir la fracción mixta de hidrocarburos pesados para producir coque verde de grado ánodo e hidrocarburos destilados; un sistema de fraccionamiento para fraccionar los hidrocarburos destilados recuperados del coquizador en tres o más fracciones de hidrocarburos, que incluyen una fracción de destilados ligeros, una fracción de gasóleo pesado del coquizador, y una fracción de recirculación del coquizador.
- 20 Los sistemas descritos en la presente memoria también pueden incluir un dispositivo de mezcla para mezclar la fracción mixta de hidrocarburos pesados con la fracción de recirculación del coquizador para formar una mezcla de alimentación del coquizador. Los dispositivos de mezcla útiles en la presente memoria pueden incluir tes, tes de mezcla, bombas, recipientes agitados, u otros dispositivos conocidos en la técnica para combinar y mezclar íntimamente dos corrientes de líquido (posiblemente viscosas).
- 25 Los sistemas descritos en la presente memoria también pueden incluir un sistema de medición y control de flujo para controlar que la fracción de recirculación del coquizador sea inferior al 30 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador, de tal modo que esté en el intervalo de aproximadamente el 15 por ciento en peso a aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador.
- 30 El sistema también puede incluir: un reactor de hidroconversión para poner en contacto la fracción de gasóleo pesado del coquizador e hidrógeno con un catalizador de hidroconversión para convertir al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado del coquizador a hidrocarburos de grado combustible destilado; y un sistema de separación para fraccionar un efluente procedente del reactor de hidroconversión para formar dos o más fracciones de hidrocarburos.
- 35 Los sistemas en la presente memoria también pueden incluir un sistema operativo configurado para controlar el sistema reactor de hidroconversión de residuos para producir la fracción mixta de hidrocarburos pesados con un contenido de níquel de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, un contenido de vanadio de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, una relación de asfaltenos/Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) de menos de 0,7 a 1 y preferiblemente menos de 0,5/1 y más preferiblemente menos de 0,3/1, y un contenido total de azufre de menos de aproximadamente 24.000 ppm en peso. El sistema operativo también se puede configurar para uno o más de: controlar el índice de conversión en el sistema reactor de hidroconversión de residuos para que sea al menos el 50 % y más preferiblemente al menos el 70 % y más preferiblemente al menos el 85 %; operar el sistema reactor de hidroconversión a una presión en el intervalo de aproximadamente 6,9 MPa (1.000 psig) a aproximadamente 27,6 MPa (4.000 psig), una LHSV (por sus siglas en inglés) en el intervalo de aproximadamente 0,1 L/h/L a aproximadamente 4,0 L/h/L, una temperatura del reactor en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 500°C, una relación de hidrógeno/materia prima de residuos de vacío de entre aproximadamente 354-1.062 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> (2.000-6.000 SCF/Bbl), una tasa de reposición de catalizador fresco en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,6 lb/Bbl de materia prima de residuos de vacío; operar el coquizador a una temperatura de salida del serpentín del calentador de al menos 500°C o al menos 520°C; una presión de aproximadamente entre 0,1-0,2 MPa (20-35 psig) y con un tiempo de secado después del ciclo de coquización de al menos 2 horas o de al menos 4 horas o de al menos 6 horas o de al menos 8 horas; operar la temperatura de salida del vapor del tambor de coque en dicha unidad de coquización para que sea al menos 470°C o al menos 480°C durante un tiempo de secado de al menos 5 horas y preferiblemente de al menos 8 horas, o al menos 450°C o al menos 460°C durante un tiempo de secado de al menos 6 horas o de al menos 7 horas mediante el paso de una corriente de vapor sobrecalentado a través del tambor de coque lleno; controlar la Relación del Rendimiento del Coquizador, definida como la suma de la velocidad de la alimentación fresca del coquizador más la velocidad de la recirculación de los
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

Líquidos del coquizador dividida por la velocidad de la alimentación fresca del coquizador sobre una base volumétrica de líquido, para que sea menos de aproximadamente 1,25/1 y, preferiblemente, menos de 1,20/1 y más preferiblemente menos de aproximadamente 1,15/1.

5 Como se describió anteriormente, las realizaciones en la presente memoria se refieren a la conversión de materias primas de hidrocarburos pesados para producir hidrocarburos de grado destilado y coque verde de grado ánodo. Como ejemplo de los sistemas y procesos descritos anteriormente, los residuos atmosféricos y/o de vacío derivados del fraccionamiento del crudo de petróleo se calientan, se mezclan con gas de tratamiento rico en hidrógeno y se cargan en la etapa de hidrocrqueo que consiste en uno solo, o que puede usar una multiplicidad de reactores dispuestos en paralelo y/o en serie. En la presente memoria, la fracción de residuos, que se define típicamente como una fracción con un punto de ebullición por encima de 524°C (975°F) y preferiblemente por encima de 566°C (1.050°F), se hidrocrquea a presiones parciales de hidrógeno de 7 a 17 MPa (70 a 170 bares (1.000-2.400 psia)), a temperaturas de 380 a 450°C, y a una LHSV (por sus siglas en inglés) de 0,2 a 2,0 h<sup>-1</sup> en presencia de catalizador.

15 Dentro del lecho fluidizado, el catalizador se vuelve a mezclar y se mantiene en un movimiento aleatorio mediante la recirculación del producto líquido. Esto se logra separando primero el aceite recirculado de los productos gaseosos. El aceite se recircula luego por medio de una bomba externa o de una bomba cuyo impulsor está montado en la cabeza inferior del reactor.

20 La conversión objetivo del residuo procedente de la etapa de hidrocrqueo puede estar en el intervalo del 50 al 88 % en peso, dependiendo de la materia prima que se procesa. Se anticipa que la eliminación de los metales estará en el intervalo del 80 al 90 %, la eliminación del azufre estará en el intervalo del 80 al 90 %, y la eliminación del Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) en el intervalo del 45 al 65 %.

25 El efluente de líquido y vapor procedente de los reactores de hidrocrqueo entra al separador de alta temperatura y alta presión (es decir, el separador de HP/HT, por sus siglas en inglés). El vapor separado se envía directamente a través de un sistema común de enfriamiento, purificación y reciclado de gases, o se procesa primero en un Sistema Reactor de Hidroprocesado Integrado, solo o en combinación ya sea con destilados externos, y/o con destilados generados en el proceso de hidrocrqueo y, a partir de esto, se envía a un sistema común de enfriamiento, purificación y compresión de gases.

30 El líquido separado del Separador de HP/HT (por sus siglas en inglés) luego se destila súbitamente y se envía al Sistema de Destilación Atmosférica junto con otros productos de destilado recuperados de la sección de enfriamiento y purificación de gases. Las colas de la torre atmosférica (es decir, nominalmente la fracción de punto de ebullición de 360°C a 427°C+) se procesan adicionalmente en un Sistema de Destilación a Vacío para recuperar destilados de vacío. En este caso, el producto de las colas de la torre de vacío (es decir, nominalmente la fracción de punto de ebullición de 482°C a 565°C+) luego se envía a una Unidad de Coquización Retardada ya sea caliente, o después de su enfriamiento, tal como a través de un intercambio de calor directo o por inyección de una porción de la alimentación de residuos en el producto de las colas de la torre de vacío. De este modo el último tratamiento elimina la necesidad de un intercambio de calor directo del producto de las colas de la torre de vacío, que se sabe que es incrustante.

35 En la Unidad de Coquización Retardada, el aceite no convertido y el gasóleo pesado de vacío normalmente fluyen a través de los intercambiadores de precalentamiento hasta la parte inferior del fraccionador principal bajo el control de nivel. Allí, la alimentación se mezcla con el líquido de recirculación interna condensado (cantidad controlada dentro del intervalo del 15 % al 25 % de la alimentación fresca) procedente del efluente del tambor de coque. Esta alimentación y recirculación combinados se bombean desde la parte inferior del fraccionador a través del calentador de coquización, donde se controla el flujo de cada paso. Se inyecta una cantidad controlada de vapor a alta presión en cada paso del calentador para asegurar una velocidad satisfactoria a fin de minimizar la coquización en los tubos del calentador. La función principal del calentador de coquización es calentar rápidamente la alimentación a la temperatura requerida de la coquización para iniciar la reacción de craqueo sin la formación prematura de coque en los tubos del calentador.

40 El efluente procedente del calentador de coquización fluye a través de una válvula de conmutación hacia la parte inferior de uno de los dos tambores de coque, donde se produce un craqueo adicional y luego la polimerización para formar el coque. Cada tambor está diseñado para llenarse a un nivel operativo seguro con el coque producido durante el ciclo de coquización. El antiespumante se inyecta en el tambor de coque durante la última parte del ciclo de llenado para minimizar el arrastre de espuma, de finos de coque, y de alquitrán hacia el fraccionador. El tambor de coque se opera en ciclos para mantener la continuidad de la operación, empleándose en esta aplicación un tiempo mínimo de ciclo de 24 horas. La operación de cada tambor de coque es alterna. Uno de los tambores de cada par está siempre en servicio para recibir el efluente del calentador de coquización.

45 El vapor procedente del tambor de coque se enfría rápidamente mediante gasóleo pesado para detener las reacciones de craqueo y de polimerización, y así minimizar la formación de coque en la línea de cabeza de los tambores de coque hacia el fraccionador. El fraccionador está dividido en dos secciones por la bandeja de extracción del gasóleo pesado. La sección superior consiste en bandejas de válvulas; la sección inferior contiene partes internas especiales que consisten en una cámara de pulverización del fraccionador de dos niveles. El vapor del tambor de coque entra en el fraccionador por debajo de los cabezales de rociado. El vapor fluye hacia arriba a través de una sección inferior de la

torre especialmente diseñada donde entra en contacto con las gotas de líquido de reflujo que fluyen hacia abajo y enfría el vapor sobrecalentado. La corriente de recirculación interna así condensada se recoge en la parte inferior de la torre donde se mezcla con la carga de alimentación fresca. El vapor que sale de la sección inferior de la torre fluye hacia la sección superior a través de las canalizaciones en la bandeja de extracción del gasóleo pesado. Este vapor consiste en hidrocarburos ligeros, nafta, queroseno, gasóleos ligeros y pesados, reflujo vaporizado, y vapor. Esta mezcla se fracciona en la sección superior de la torre.

La parte del secado del ciclo proporciona una distribución uniforme del calor y produce una estructura y densidad del coque más uniformes, y permite que el alquitrán sin reaccionar en el frente de reacción dentro del tambor de coque complete la reacción de coquización. El secado del lecho de coque aumenta la resistencia mecánica del coque, lo que aumenta la dureza del coque (mejora el HGI, por sus siglas en inglés) y reduce la materia combustible volátil (VCM, por sus siglas en inglés) del coque verde antes de que el vapor salga hacia la columna principal o al sistema de purga.

Después de que se llena al nivel adecuado un tambor de coque vacío, se conmuta el efluente procedente del calentador de coquización hacia otro tambor de coque vacío precalentado por medio de una(s) válvula(s) de conmutación. Los contenidos del tambor lleno se "secan", durante aproximadamente 5 a 8 horas, usando vapor sobrecalentado, tal como vapores de gasóleo del coquizador, nafta del coquizador, vapor, y cualesquiera otros vapores sobrecalentados de hidrocarburos de no coquización adecuados. Después del secado, el tambor de coque lleno con el coque verde de grado ánodo se vaporiza inicialmente a la columna principal y luego al sistema de purga seguido de una operación de enfriamiento/enfriamiento rápido. Entonces el tambor de coque se vacía hidráulicamente de coque.

El medio sobrecalentado de secado puede consistir en vapor sobrecalentado, o vapores sobrecalentados generados a partir de la porción de no coquización del líquido C5+ del coquizador o de cualquier otra corriente de hidrocarburos que se pueda vaporizar y sobrecalentar sin el riesgo de coquización. El medio de secado se introducirá en el tambor de coque a través de la línea de entrada de la alimentación, pero a través de una línea separada de la línea de alimentación del aceite residual. La temperatura del vapor sobrecalentado se controla alrededor de aproximadamente 510°C en la entrada del tambor de coque. El ciclo de secado continúa hasta que se alcanza una temperatura en la cabeza del tambor de coque de entre 470 a 480°C y se mantiene después durante 4 a 8 horas de tiempo de secado y más preferiblemente de entre 450 a 460°C durante 4-5 horas. En comparación con el modo de relación de rendimiento mejorado, por ejemplo, altas velocidades de recirculación de los líquidos del coquizador, el uso de un medio de no coquización permite una distribución del calor sin incrementar la producción del coque y sin reducir el rendimiento de líquido.

Como se describió anteriormente, las realizaciones en la presente memoria proporcionan sistemas y procesos para la conversión de materias primas de hidrocarburos pesados para producir hidrocarburos de grado destilado y coque verde de grado ánodo. Más específicamente, los procesos descritos en la presente memoria proporcionan un proceso para el aprovechamiento de materias primas de residuos de vacío a productos de combustible destilado usando tecnologías de hidrocrqueo en lecho fluidizado o en suspensión, coquización retardada, y tecnologías para el aprovechamiento de VGO en lecho fijo catalítico para maximizar los rendimientos del destilado del coquizador, coproducir coque de grado ánodo de alta calidad sin recurrir al uso de muy altas velocidades de recirculación de los líquidos del coquizador, y coproducir alimentaciones de gasóleo pesado del coquizador de alta calidad para el aprovechamiento catalítico del VGO aguas abajo, tal como a través de hidrocrqueo en lecho fijo o craqueo catalítico en lecho fluidizado a combustibles destilados.

Los procesos descritos en la presente memoria tienen varias ventajas. Por ejemplo, los procesos descritos en la presente memoria pueden incluir una o más de las siguientes ventajas en comparación con los actuales esquemas de flujo del estado de la técnica, que incluyen: mayores rendimientos globales de destilados en las unidades de coquización y en las unidades de hidrocrqueo; coproducción simultánea de coque de ánodo de alta calidad; logro de la calidad del coque de ánodo sin la necesidad de altas velocidades de recirculación de los líquidos del coquizador; y producción de gasóleos del coquizador de alta calidad. Una ventaja de los rendimientos de destilados, que resultan de conversiones más altas en el sistema reactor de hidroconversión para convertir las materias primas de residuos y de la operación del coquizador para hacer coque de grado ánodo en condiciones es que se maximizan los rendimientos en el destilado al usar velocidades de recirculación de los líquidos del coquizador relativamente bajas. Las realizaciones en la presente memoria pueden ventajosamente no usar disolventes ligeros para diluir los asfaltenos en la alimentación a la Unidad de Coquización. Además, los procesos en la presente memoria pueden producir un contenido inesperadamente bajo de compuestos aromáticos polinucleares en la fracción del HCGO (por sus siglas en inglés), lo que permite su aprovechamiento eficaz y económicamente ventajoso en una unidad de hidrocrqueo en lecho fijo en lugar de en una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Además, el lecho fluidizado de aguas arriba de la unidad de Coquización Retardada puede reducir efectivamente el cuello de botella de la unidad de coquización retardada al reducir la cantidad de residuos de vacío requeridos a procesar, mientras que al mismo tiempo produce un producto de coque de valor mucho más alto. Sin esta combinación, habría una producción incremental de coque de bajo valor que tendría un impacto negativo en la economía de la refinería.

**Ejemplo**

Según una o más realizaciones de la presente descripción es el uso de la fracción de residuos de vacío hidroprocesados procedente del hidro craqueo de materias primas de residuos de vacío vírgenes, tal como en un hidro craqueador de lecho fluidizado, lo que tiene propiedades únicas de modo que los residuos vírgenes y craqueados térmicamente no tienen con respecto a su capacidad para producir simultáneamente coque de grado ánodo y altos rendimientos de destilados en una unidad de coquización retardada. Dicha unidad de coquización retardada operaría en condiciones de reacción económicamente deseables para producir coque de grado ánodo. El siguiente ejemplo experimental ilustra el comportamiento comparativo de la alimentación de un residuo de vacío virgen y de la materia prima de esta invención a una unidad de coquización retardada.

## 10 I. Composiciones de la materia prima

Una refinería procesa una mezcla de aceites de crudo de petróleo como se muestra en la Tabla I-1 a continuación. El crudo se fracciona en una torre atmosférica para producir destilados vírgenes y una fracción de residuos atmosféricos vírgenes. El residuo atmosférico virgen se fracciona en una torre de vacío para producir destilados de gasóleo de vacío y un residuo de vacío virgen.

## 15 Tabla I-1

Tipo de crudo	% en volumen de líquido
Basora ligero	53
Kuwait	14
Arábigo pesado	11
Zakum superior	10
Arábigo medio Banoco	7
Omán	5
Total	100

Las propiedades del residuo de vacío virgen se muestran en la primera columna de la Tabla I-2 a continuación.

## Tabla I-2

Descripción	Alimentación de residuo de vacío virgen al coquizador	Alimentación mixta pesada al coquizador
Residuo de Carbono Conradson	24,0	19,7
Gravedad API	4,1	7,3
Azufre,% en peso	5,1	2,28
Asfaltenos,% en peso	12,1	7,7
Níquel, ppm en peso	41,0	17,0
Vanadio, ppm en peso	130,0	18,1

## 20 II. Materias primas

La fracción de residuos de vacío virgen se somete a hidro craqueo en lecho fluidizado a 15,2 MPa (2.200 psig), a 1,2 de LHSV (por sus siglas en inglés), a 440°C de temperatura del reactor, y a una velocidad de tratamiento de H<sub>2</sub> sobre un catalizador de hidroconversión a base de níquel de 1.062 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> (6.000 scf/bbl). Los productos líquidos recuperados se someten a fraccionamiento atmosférico y fraccionamiento a vacío, en donde se recuperan un residuo de vacío hidroprocesado (HVR, por sus siglas en inglés) y un gasóleo de vacío hidroprocesado (HVGO, por sus siglas en inglés). El VGO (por sus siglas en inglés) hidroprocesado de 482-565°C (900-1.050°F) se mezcla con el residuo de vacío hidroprocesado de 565°C+ (1.050°F+) en una relación de 0,8/1 en peso. Dicha mezcla es la mezcla de alimentación de hidrocarburos pesados (corriente 35, Figura 1) alimentada al Coquizador. Las propiedades de dicha

25

corriente se muestran en la segunda columna de la Tabla I-2.

III. Coquización del residuo de vacío virgen

5 La fracción de residuos de vacío virgen se somete a coquización retardada a una temperatura promedio del lecho de coque de 460°C (860°F), a una presión del tambor de coque de 0,2 MPa (35 psig), y a una velocidad de recirculación, definida como la relación en peso de la suma de las velocidades de la alimentación fresca del coquizador y de la recirculación de los líquidos del coquizador a la velocidad de la alimentación fresca del coquizador, de 1,25. El producto de coque no cumplió con las especificaciones de coque de grado ánodo como se muestra en la Tabla III-1 a continuación.

Tabla III-1

Propiedad	Coque de residuo de vacío virgen	Especificaciones del coque de ánodo
Azufre,% en peso	6,7	<3,5
Níquel, ppm en peso	136	<175
Vanadio, ppm en peso	433	<250
Índice de Capacidad de Molienda de Hardgrove	108	<100

10

IV. Coquización de la mezcla VGO/VR hidroprocesada: efecto de la presión del tambor de coque

15 Se realizaron una serie de experimentos para mostrar los efectos de la presión del tambor de coque sobre la calidad del coque y sobre los rendimientos de los líquidos C5+ a una velocidad de recirculación de los líquidos del coquizador de 1,25, y a una temperatura promedio del lecho de coque de 461-465°C (862-869°F). En ambas pruebas, se cumplieron las especificaciones del coque de grado ánodo. Al disminuir la presión del tambor de coque de 0,2 a 0,1 MPa (35 a 20 psig), aumentan los rendimientos totales del líquido C5+ en aproximadamente 5-6 puntos porcentuales con una disminución concomitante en los rendimientos del coque como se muestra en la Tabla IV-1.

Tabla IV-1

Número de experimento	134	135
Presión del tambor de coque	20	35
Velocidad de recirculación (FF-Rec)/FF)	1,25	1,25
Temperatura promedio del lecho de coque, °C (°F)	461 (862)	465 (869)
Gases totales C4-, % en peso	9,55	10,39
Líquidos totales C5+, % en peso	59,69	54,11
Coque total, % en peso	30,76	35,51
Propiedades clave del coque relacionadas con la calidad del coque de grado ánodo		
Azufre,% en peso	3,1	3,2
Níquel, ppm en peso	66	68
Vanadio, ppm en peso	75	68
Índice de Capacidad de Molienda de Hardgrove	61	58

20 V. Coquización de la mezcla VGO/VR hidroprocesada: efecto de la velocidad de recirculación de los líquidos

25 Se realizaron una serie de experimentos para mostrar los efectos de la velocidad de recirculación de los líquidos del coquizador sobre la calidad del coque y sobre los rendimientos de los líquidos C5+ a una presión del tambor de coque de 0,1 MPa (20 psig), y a una temperatura promedio del lecho de coque de 461-465°C (862-869°F). En ambas pruebas, se cumplieron las especificaciones del grado de coque de ánodo. Al disminuir la velocidad de recirculación de los líquidos del coquizador de 1,35 a 1,25, aumentan los rendimientos totales de líquidos C5+ en aproximadamente 4

puntos porcentuales con una disminución concomitante en los rendimientos del coque, como se muestra en la Tabla V-1 a continuación.

Tabla V-1

Número de experimento	134	136
Presión del tambor de coque	20	20
Velocidad de recirculación (FF-Rec)/FF)	1,25	1,35
Temperatura promedio del lecho de coque, °C (°F)	461 (862)	465 (869)
Gases totales C4-, % en peso	9,55	9,17
Líquidos totales C5+, % en peso	59,69	55,53
Coque total, % en peso	30,76	35,29
Propiedades clave del coque relacionadas con la calidad del coque de grado ánodo		
Azufre, % en peso	3,1	3,3
Níquel, ppm en peso	66	64
Vanadio, ppm en peso	75	63
Índice de Capacidad de Molienda de Hardgrove	61	58

- 5 Si bien la descripción incluye un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, con el beneficio de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se aparten del alcance de la presente descripción. En consecuencia, el alcance debe estar limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un proceso para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos, que comprende:  
poner en contacto un hidrocarburo de residuos (10) e hidrógeno (12) con un catalizador de hidroconversión en un sistema reactor de hidroconversión de residuos (13);
- 5 recuperar un efluente (15) del sistema reactor de hidroconversión de residuos (13);  
separar el efluente (15) del sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) para recuperar dos o más fracciones de hidrocarburos (20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34) que incluyen al menos una fracción de residuos de vacío (34) y una fracción de gasóleo pesado de vacío (32);
- 10 combinar al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío (32) y al menos una porción de la fracción de residuos de vacío (34) para formar una fracción mixta de hidrocarburos pesados (35);  
alimentar al menos una porción de la fracción mixta de hidrocarburos pesados (35) a un coquizador (36);  
operar el coquizador (36) en condiciones para producir coque verde de grado ánodo (72) e hidrocarburos destilados (40);  
recuperar los hidrocarburos destilados (40) del coquizador (36);
- 15 fraccionar los hidrocarburos destilados (40) recuperados del coquizador (36) para recuperar tres o más fracciones de hidrocarburos, que incluyen una fracción de destilados ligeros (21), una fracción de gasóleo pesado del coquizador (23), y una fracción de recirculación del coquizador (25).
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, que comprende además mezclar la fracción mixta de hidrocarburos pesados (35) con la fracción de recirculación del coquizador (25) para formar una mezcla de alimentación del coquizador (39).
- 20 3.- El proceso de la reivindicación 2, en donde la fracción de recirculación del coquizador (25) es menos del 30 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador (39).
- 4.- El proceso de la reivindicación 2, en donde la fracción de recirculación del coquizador (25) es de aproximadamente el 15 por ciento en peso a aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador (39).
- 25 5.- El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además:  
poner en contacto la fracción de gasóleo pesado del coquizador (23) e hidrógeno (29) con un catalizador de hidroconversión en un reactor de hidroconversión (94) para convertir al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado del coquizador (23) a hidrocarburos de grado combustible destilado;  
recuperar un efluente (96) del reactor de hidroconversión (94); y
- 30 fraccionar el efluente (96) para formar dos o más fracciones de hidrocarburos (99, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112).
- 6.- El proceso de la reivindicación 1, en donde la fracción de gasóleo pesado del coquizador (26) tiene un Índice Policíclico basado en Espectrofotometría de Absorción Ultravioleta de menos de 10.000.
- 7.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo de residuos (10) tiene un contenido de metales de menos de aproximadamente 100 ppm en peso de níquel y menos de aproximadamente 200 ppm de vanadio, un contenido de azufre de menos de aproximadamente el 2,5 por ciento en peso, y un contenido de asfaltenos de menos de aproximadamente el 12 por ciento en peso.
- 35 8.- El proceso de la reivindicación 1, en donde la fracción mixta de hidrocarburos pesados (35) tiene un contenido de níquel de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, un contenido de vanadio de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, una relación de asfaltenos/Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) de menos del 0,7 al 1, y un contenido total de azufre de menos de aproximadamente 24.000 ppm en peso.
- 40 9.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo de residuos (10) comprende al menos uno de residuo atmosférico o de vacío del petróleo, aceites desasfaltados, alquitrán desasfaltado, cola de torre atmosférica o cola de la torre a vacío hidrocraqueadas, gasóleo de vacío directo, gasóleo de vacío hidrocraqueado, aceites de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés), gasóleo de vacío procedente de un proceso en lecho fluidizado, aceites derivados de esquistos bituminosos, aceites derivados del carbón, aceites crudos derivados biológicamente, betún de arenas bituminosas, aceites residuales, aceites negros.
- 45 10.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el índice de conversión en el sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) es al menos el 50 %.



## ES 2 711 399 T3

- 11.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo de residuos (10) es una materia prima de residuos de vacío y el sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) se opera a:
- una presión en el intervalo de aproximadamente 6,9 MPa (1.000 psig) a aproximadamente 27,6 MPa (4.000 psig);
  - una LHSV (por sus siglas en inglés) en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 L/h/L;
- 5 una temperatura de reactor en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 500°C;
- una relación de hidrógeno/materia prima de residuos de vacío de aproximadamente entre 354-1.620 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> (2.000-6.000 SCF/Bbl);
  - una tasa de reposición de catalizador fresco en el intervalo de aproximadamente 0,29 a 1,71 kg/m<sup>3</sup> (0,1 a 0,6 lb/Bbl) de materia prima de residuos de vacío; y
- 10 usar un catalizador compuesto de uno o más de níquel, cobalto, wolframio, molibdeno, y combinaciones de los mismos, ya sea no soportados o soportados sobre un sustrato poroso tal como sílice, alúmina, titania, o combinaciones de los mismos.
- 12.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el coquizador (36) se opera a:
- una temperatura de salida de serpentín del calentador de al menos 500°C;
- 15 una presión en el intervalo de aproximadamente 0,14 MPa (20 psig) a aproximadamente 0,24 MPa (35 psig); y con un tiempo de secado después del ciclo de coquización de al menos 2 horas.
- 13.- El proceso de la reivindicación 1, en donde la temperatura de salida del vapor del tambor de coque en dicho coquizador (36) se opera a:
- al menos 470°C durante un tiempo de secado de al menos 5 horas, o
- 20 al menos 450°C durante un tiempo de secado de al menos 6 horas por el paso de una corriente de vapor sobrecalentado a través del tambor de coque lleno.
- 14.- El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho coque verde de grado ánodo tiene las siguientes propiedades: níquel menos de aproximadamente 175 ppm; vanadio menos de aproximadamente 250 ppm; azufre menos de aproximadamente 35.000 ppm en peso; Índice de Capacidad de Molienda de Hardgrove de menos de aproximadamente 100 y Materia Combustible Volátil de menos de aproximadamente 12 % en peso.
- 25 15.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el coquizador (36) se opera a una Relación de Rendimiento del Coquizador, definida como la suma de la velocidad de la alimentación fresca del coquizador más la velocidad de la recirculación de los líquidos del coquizador dividida por la velocidad de la alimentación fresca del coquizador sobre una base volumétrica líquida, de menos de aproximadamente 1,25/1
- 30 16.- El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo de residuos (10) es una materia prima de residuos de vacío derivada de uno o más de aceites crudos de petróleo Árabe Pesado, Árabe Ligero, Árabe Medio Banoco, Kuwait Exportación, Basora Ligero, Rubbles, Barén, Omán, Zakum Superior, REBCO, Kumkol, Azerí Ligero, Siberiano Ligero, Siberiano Pesado, y Tengiz.
- 17.- Un sistema para el aprovechamiento de materias primas de hidrocarburos de residuos, que comprende:
- 35 un sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) para poner en contacto un hidrocarburo de residuos (10) e hidrógeno (12) con un catalizador de hidroconversión;
- un sistema de fraccionamiento (18) para separar un efluente (15) recuperado del sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) en dos o más fracciones de hidrocarburos (20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34) que incluyen al menos una fracción de residuos de vacío (34) y una fracción de gasóleo pesado de vacío (32);
- 40 un dispositivo de mezcla para combinar al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado de vacío (32) y al menos una porción de la fracción de residuos de vacío (34) para formar una fracción mixta de hidrocarburos pesados (35);
- un coquizador (36) para convertir la fracción mixta de hidrocarburos pesados (35) para producir coque verde de grado ánodo (72) e hidrocarburos destilados (40);
- 45 un sistema de fraccionamiento (38) para fraccionar los hidrocarburos destilados (40) recuperados del coquizador (36) en tres o más fracciones de hidrocarburos, que incluyen una fracción de destilados ligeros (21), una fracción de gasóleo pesado del coquizador (23), y una fracción de recirculación del coquizador (25).

- 18.- El sistema de la reivindicación 17, que además comprende un dispositivo de mezcla para mezclar la fracción mixta de hidrocarburos pesados (35) con la fracción de recirculación del coquizador (25) para formar una mezcla de alimentación del coquizador (39).
- 5 19.- El sistema de la reivindicación 17, que además comprende un sistema de medición y control del flujo para controlar que la fracción de recirculación del coquizador (25) sea menos del 30 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador (39).
- 20.- El sistema de la reivindicación 17, que además comprende un sistema de medición y control del flujo para controlar que la fracción de recirculación del coquizador (25) sea desde aproximadamente el 15 por ciento en peso a aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla de alimentación del coquizador (39).
- 10 21.- El sistema de la reivindicación 17, que comprende, además:
- un sistema reactor de hidroconversión (94) para poner en contacto la fracción de gasóleo pesado del coquizador (23) e hidrógeno (29) con un catalizador de hidroconversión para convertir al menos una porción de la fracción de gasóleo pesado del coquizador (23) a hidrocarburos de grado combustible destilado; y
- 15 un sistema de separación (98) para fraccionar un efluente (96) del reactor de hidroconversión (94) para formar dos o más fracciones de hidrocarburos (99, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112).
- 22.- El sistema de la reivindicación 17, que además comprende un sistema operativo configurado para controlar el sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) para producir una fracción mixta de hidrocarburos pesados (35) con un contenido de níquel de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, un contenido de vanadio de menos de aproximadamente 70 ppm en peso, una relación de asfaltenos/Residuo de Carbono Conradson (CCR, por sus siglas en inglés) de menos del 0,7 al 1, y un contenido total de azufre de menos de aproximadamente 24.000 ppm en peso.
- 20 23.- El sistema de la reivindicación 17, en donde el coquizador (36) es un coquizador retardado.
- 24.- El sistema de la reivindicación 17, en donde el sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) comprende un sistema reactor de hidroconversión en lecho fluidizado.
- 25 25.- El sistema de la reivindicación 17, en donde el sistema reactor de hidroconversión de residuos (13) comprende un proceso de hidro craqueo en fase suspendida.
- 26.- El sistema de la reivindicación 17, en donde el reactor de hidroconversión (94) comprende un sistema reactor de hidro craqueo de VGO (por sus siglas en inglés) en lecho fijo, un sistema reactor de hidro craqueo de VGO (por sus siglas en inglés) en lecho fluidizado.

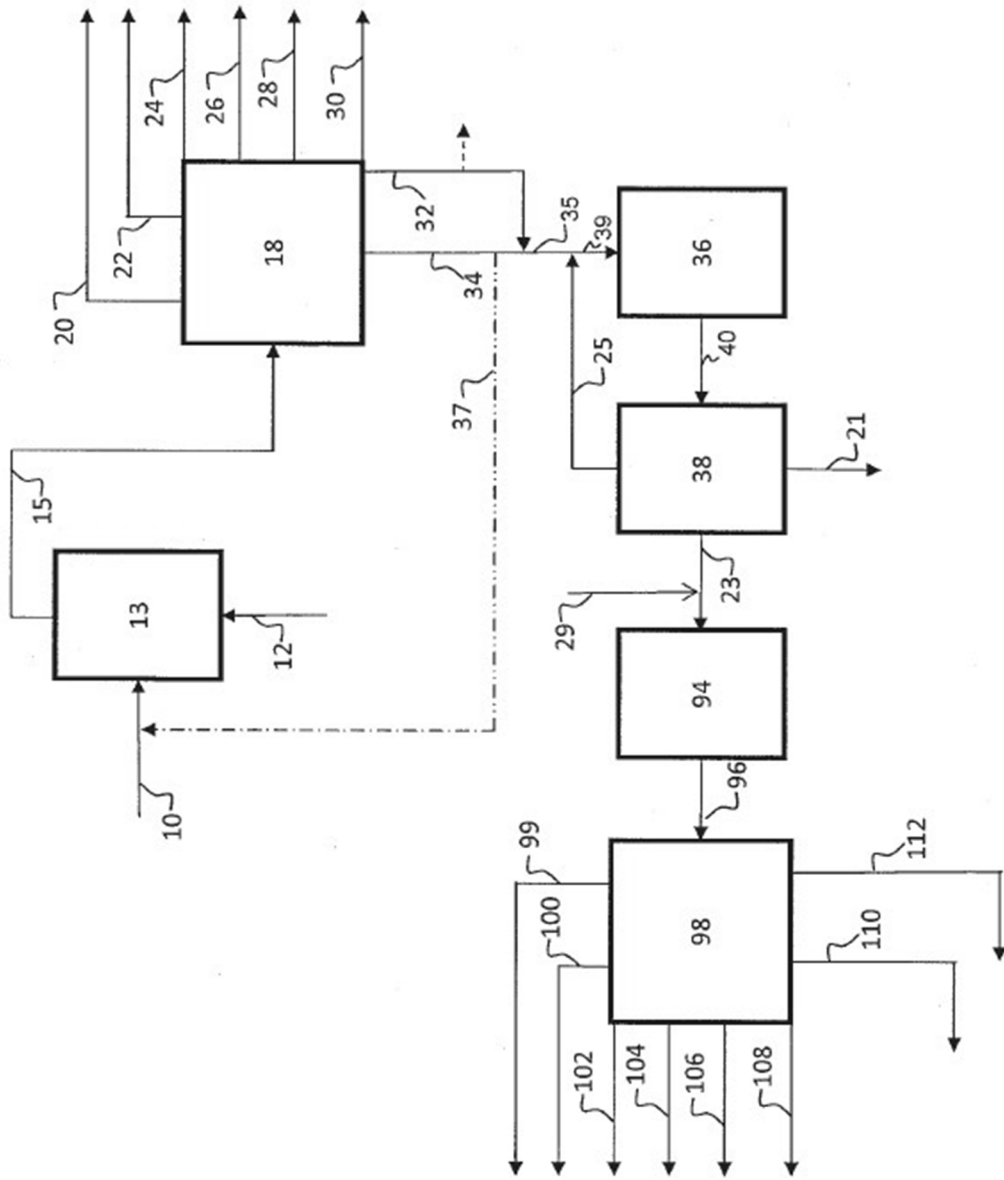


Figura 1

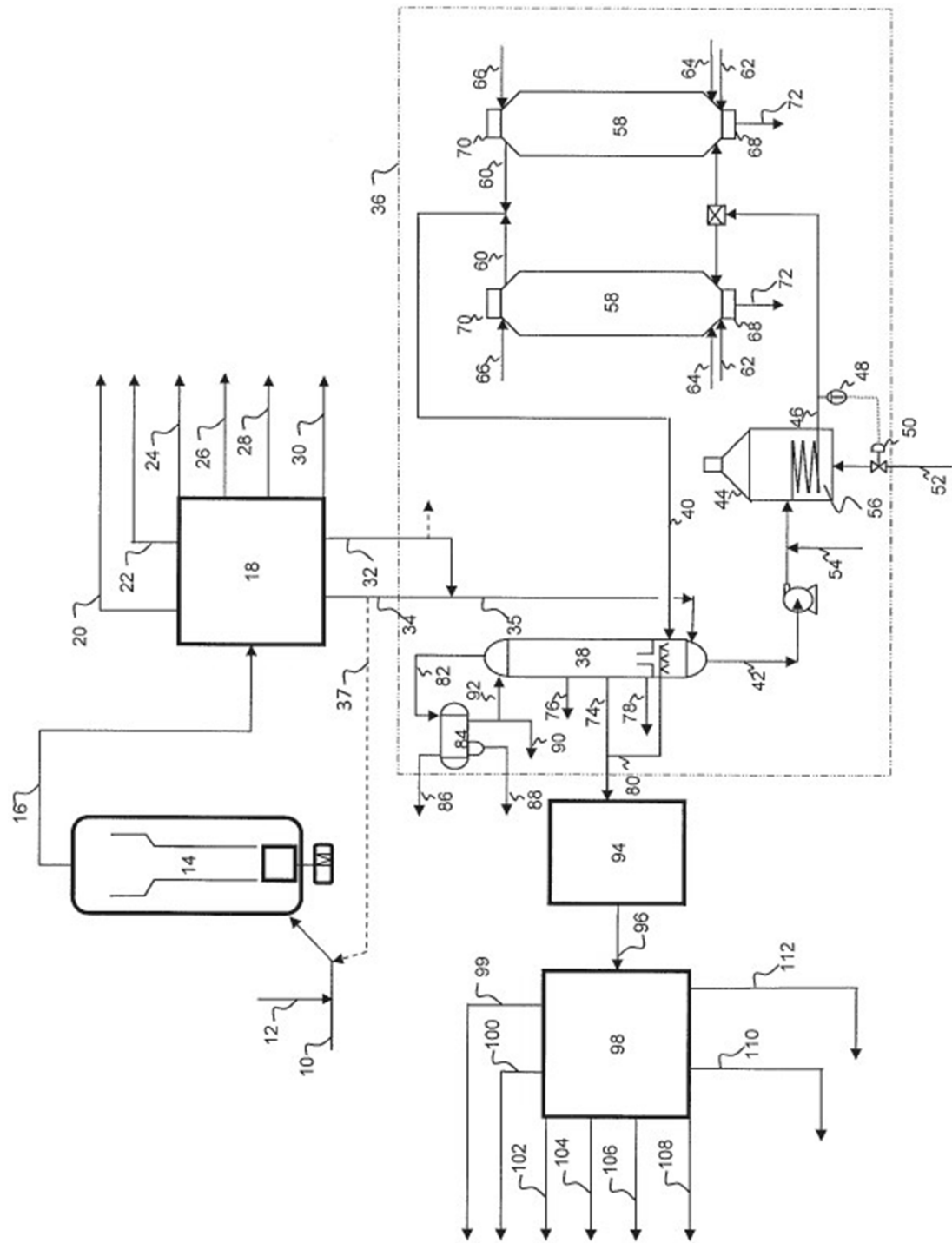


Figura 2

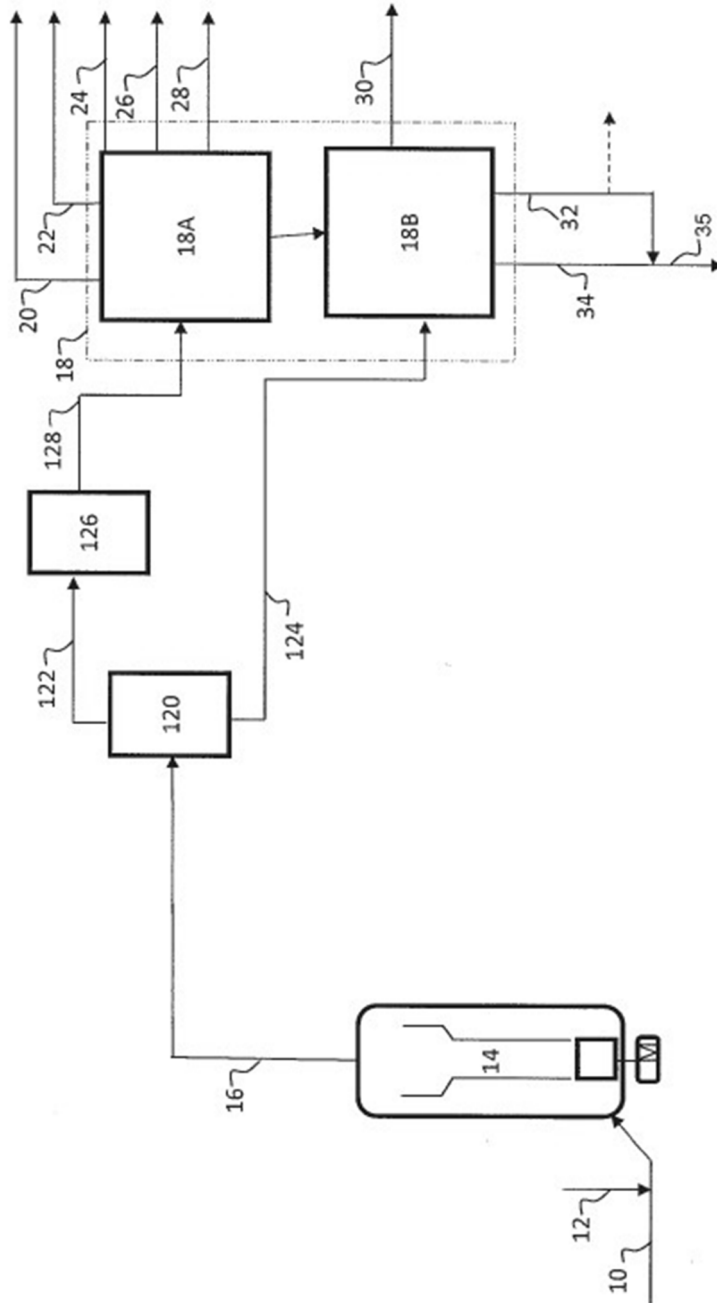


Figura 3