



### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



① Número de publicación: 2 721 257

(51) Int. CI.:

C10G 65/12 (2006.01) C10G 65/04 (2006.01) C10G 45/08 (2006.01) C10G 47/12 (2006.01) C10G 7/06 (2006.01) C10G 67/02 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.05.2017 E 17170033 (9)

y una etapa de hidrocraqueo en reactores puenteables

(54) Título: Proceso de conversión que comprende al menos una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo

(<sup>30</sup>) Prioridad:

09.06.2016 FR 1655287

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 30.07.2019

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:

(73) Titular/es:

23.01.2019

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

EP 3255123

(72) Inventor/es:

WEISS, WILFRIED; CHATRON-MICHAUD, PASCAL y **TELLIER, ELODIE** 

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge** 

### **DESCRIPCIÓN**

Proceso de conversión que comprende al menos una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo y una etapa de hidrocraqueo en reactores puenteables.

5

La presente invención se refiere a la refinación y la conversión de fracciones de hidrocarburos pesados que contienen, entre otros, impurezas que contienen azufre. Se refiere más particularmente a un proceso de conversión de cargas pesadas de petróleo del tipo de residuo atmosférico y/o residuo al vacío para la producción de fracciones pesadas que pueden usarse como bases de combustible, en particular como bases de aceite de búnker, con un bajo contenido de sedimentos. El proceso de acuerdo con la invención también hace posible producir destilados atmosféricos (nafta, querosén y diésel), destilados al vacío y gases ligeros (C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>).

15

10

Las exigencias de calidad para combustibles marinos se describen en la norma ISO 8217. La especificación respecto del azufre ahora se enfoca en las emisiones de  $SO_x$  (Anexo VI del Convenio MARPOL de la Organización Marítima Internacional). Es el resultado de una recomendación del contenido de azufre inferior o igual al 0,5% en peso fuera de las Zonas de Control de Emisiones de Azufre (ZCES o Emissions Control Areas/ECA en inglés) para 2020-2025, e inferior o igual al 0,1% en peso en ZCES. Otra recomendación muy restrictiva es el contenido de sedimento después del envejecimiento según la norma ISO 10307-2 (también conocida como IP390), que debe ser inferior o igual al 0,1%.

20

El contenido de sedimentos según la norma ISO 10307-1 (también conocida como IP375) es diferente del contenido de sedimentos después del envejecimiento según la norma ISO 10307-2 (también conocida como IP390). El contenido de sedimentos después del envejecimiento según la norma ISO 10307-2 es una especificación mucho más restrictiva y corresponde a la especificación para combustibles de búnker.

25

De acuerdo con el Anexo VI del Convenio MARPOL, un barco puede utilizar un combustible que contiene azufre si está equipado con un sistema de tratamiento de gases de combustión que permiten reducir las emisiones de óxidos de azufre.

30

Los combustibles utilizados en el transporte marítimo generalmente incluyen destilados atmosféricos, destilados al vacío, residuos atmosféricos y residuos al vacío de destilación directa o de procesos de refinación, especialmente procesos de hidrotratamiento y de conversión, que pueden ser utilizados solos o mezclados. Sin embargo, estos procesos, aunque se sabe que son adecuados para cargas pesadas cargadas con impurezas, producen fracciones de hidrocarburos que pueden incluir finos de catalizador y/o sedimentos que deben eliminarse para satisfacer una calidad del producto, como el combustible de búnker.

35

40

Los sedimentos pueden ser asfaltenos precipitados. Las condiciones de conversión, y en particular la temperatura, hacen que experimenten reacciones (desalquilación, policondensación, etc.) que conducen a su precipitación. Además de los sedimentos existentes en el corte pesado al final del proceso (medido de acuerdo con la norma ISO 10307-1 también conocida como IP375), también hay, según las condiciones de conversión, sedimentos calificados como sedimentos potenciales que solo aparecen después de un tratamiento físico, químico y/o térmico. Todos los sedimentos, incluidos los sedimentos potenciales, se miden de acuerdo con la norma ISO 10307-1, también conocida como IP390. Estos fenómenos de sedimentación en general ocurren durante la implementación de condiciones severas (alta temperatura y elevado tiempo de residencia) que dan lugar a altas tasas de conversión, por ejemplo, superiores al 35, 40 o 50% o más, y esto depende de la naturaleza de la carga. La formación de sedimentos potenciales y/o existentes también tiende a aumentar con el envejecimiento de los catalizadores.

45

50

55

La relación de conversión se define como la fracción en masa de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior a 520 °C en la carga en la entrada de la sección de reacción menos la fracción en masa de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior a 520 °C a la salida de la sección de reacción en el efluente, todos divididos por la fracción en masa de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior a 520 °C en la entrada de la sección de reacción en la carga. En los procesos de tratamiento de residuos, existe un interés económico en maximizar la conversión porque, en general, los productos de conversión, especialmente los destilados, se valoran mejor que la carga o la fracción no convertida. En los procesos de hidrotratamiento en lecho fijo, la temperatura es generalmente más baja que en los procesos de hidrocraqueo en lecho de burbujas o en lecho en suspensión. Por lo tanto, la tasa de conversión en lecho fijo es generalmente más baja, pero la implementación es más simple que en lecho de burbujas o en lecho en suspensión. Por lo tanto, la tasa de conversión de los procesos de hidrotratamiento en lecho fijo es moderada o baja, generalmente inferior al 45%, generalmente inferior al 35% al final del ciclo e inferior al 25% al comienzo del ciclo. La tasa de conversión generalmente varía durante el ciclo debido al aumento de la temperatura para compensar la desactivación catalítica.

60

65

De hecho, la producción de sedimentos es generalmente más baja en los procesos de hidrotratamiento en lecho fijo que en los procesos de hidrocraqueo en lecho burbujeante o lecho de lodo. Sin embargo, las temperaturas a veces alcanzadas desde la mitad del ciclo y hasta el final del ciclo para los procesos de hidrotratamiento de residuos en lecho fijo pueden llevar a una formación de sedimentos suficiente para degradar la calidad de un combustible, especialmente un combustible de búnker, que consiste en gran parte en una fracción pesada de un proceso de

hidrotratamiento de residuos en lecho fijo. El experto en la técnica está familiarizado con la diferencia entre el lecho fijo y el lecho en suspensión. Un lecho en suspensión es un lecho en el que el catalizador está suficientemente disperso en forma de pequeñas partículas para ser suspendidas en la fase líquida. El documento FR 2 983 866 divulga un proceso continuo de tratamiento de una carga hidrocarbonada.

Breve descripción de la invención

5

10

15

20

35

45

50

55

60

65

En el contexto descrito anteriormente, la solicitante ha desarrollado un nuevo proceso que incorpora una etapa de hidrocraqueo en reactores puenteables que permite una mayor conversión en comparación con los procesos convencionales de hidrotratamiento de residuos.

Por "reactor puenteable" se entiende un reactor que se puede detener mediante la implementación de un "baipás" mientras los otros reactores de la unidad aún están en funcionamiento. A diferencia de los llamados reactores permutables que pueden volver a ponerse en servicio mientras el o los otros reactores de la unidad están en funcionamiento, los reactores puenteables pueden apagarse en cualquier momento y, en general, ponerse de nuevo en servicio solo al reiniciar toda la unidad.

Para visualizar la diferencia entre los dos tipos de reactores, un reactor puenteable se puede eliminar en cualquier momento y por un período más largo o más corto del esquema de producción, mientras que un reactor permutable necesariamente se detiene a favor de otro que se reinicia.

Por supuesto, la noción de reactores "puenteables" se puede aplicar a un conjunto de reactores que se pueden detener y reiniciar, simultáneamente o de otra manera.

Sorprendentemente, se ha encontrado que un proceso de este tipo que utiliza reactores puenteables hace posible obtener, después del fraccionamiento, fracciones hidrocarbonadas con bajo contenido de azufre, destilados en una cantidad aumentada y al menos una fracción de hidrocarburo líquido que puede usarse ventajosamente, en forma total o parcial, como fuel o como base de fuel. El nuevo proceso emplea un hidrocraqueo en reactores puenteables que están en servicio solo durante una parte del ciclo de la unidad, para obtener después del fraccionamiento al menos una fracción pesada con bajo contenido de azufre que cumpla con las recomendaciones futuras de la OMI, pero especialmente bajo contenido de sedimentos, es decir, un contenido de sedimentos después del envejecimiento inferior o igual al 0,1% en peso.

Otra ventaja del nuevo proceso que incorpora una etapa de hidrocraqueo en reactores puenteables es que es posible operar estos reactores puenteables de hidrocraqueo a una temperatura promedio durante todo el ciclo que es más alta que la de los reactores de la sección de hidrotratamiento en lecho fijo, lo que lleva a una mayor conversión sin la formación de sedimentos, generalmente aumentada por la temperatura más alta, no siendo problemática para la calidad del producto.

40 La temperatura del reactor puenteable que requiere la parada del reactor está comprendida entre 405 °C y 425 °C.

La sección de hidrocraqueo en reactores puenteables se detiene de tal manera que se evite la generación de sedimentos, en particular los sedimentos potenciales, mientras se permite continuar con el hidrotratamiento en los reactores corriente arriba.

La mayoría de las veces, la sección de hidrocraqueo se implementa desde el inicio del ciclo de la unidad y durante al menos el 30% del ciclo, o incluso al menos el 50% del ciclo. La temperatura de parada de la sección de hidrocraqueo en reactores puenteables la determinará el operador mediante el monitoreo del contenido de sedimentos del efluente, en particular los sedimentos potenciales. Tan pronto como el contenido de sedimentos después del envejecimiento (IP390) sea mayor que el 0,05 o el 0,08% en peso, por ejemplo, es hora de detener la sección de hidrocraqueo en los reactores puenteables.

La temperatura promedio del proceso es una ponderación en masa de las temperaturas promedio de los diferentes lechos. Se calcula teniendo en cuenta para cada reactor su temperatura media y su peso de catalizadores.

Por ejemplo, para un reactor con dos lechos de masa m1 y m2 y de temperatura promedio T1 y T2, la temperatura promedio ponderada se calculará como (T1\*m1+T2\*m2)/(m1+m2).

Durante el período que va desde el comienzo hasta aproximadamente la mitad del ciclo, los catalizadores de la sección de hidrotratamiento se desactivan poco y, por lo tanto, se activan a temperaturas moderadas, lo que conduce a la producción de efluentes muy estables y sin sedimentos; por lo tanto, hay un interés por explotar este margen de estabilidad aplicando una etapa de hidrocraqueo en reactores puenteables que operan a una temperatura más alta y permitiendo una ganancia en la conversión. De manera similar, la coquización y el aumento de la pérdida de carga no son problemáticos en la sección de hidrocraqueo, ya que los reactores puenteables pueden detenerse sin detener la unidad, lo que permite reducir la pérdida de carga de la sección de reacción por sustracción de la pérdida de cargas de los reactores puenteables.

Para aplicaciones terrestres, como las centrales térmicas de producción de electricidad o la producción de servicios públicos, existen requisitos respecto del contenido de azufre del fuel, con menores exigencias respecto de la estabilidad y el contenido de sedimentos que para los combustibles de búnker destinados a la quema en motores.

Más específicamente, la invención se refiere a un método como se define en la reivindicación 1.

Uno de los objetivos de la presente invención consiste en proponer un proceso combinado de conversión y desulfuración de cargas pesadas de petróleo para la producción de fuel y bases de fuel con bajo contenido de azufre.

Otro objetivo del proceso según la invención es la producción de combustibles de búnker o bases de combustibles de búnker, con bajo contenido de sedimentos, es decir, después de un envejecimiento inferior o igual al 0,1% en peso, logrando esto mediante la implementación de los etapas a), b), c) y d) durante la primera parte del ciclo, y luego por detención de los reactores puenteables en la segunda parte del ciclo.

Otro objeto de la presente invención consiste en producir conjuntamente, mediante el mismo proceso, destilados atmosféricos (nafta, querosén, diésel), destilados al vacío y/o gases ligeros (C1 a C4). Las bases del tipo nafta y diésel pueden recuperar en refinerías para la producción de combustibles para automóviles y aviones como, por ejemplo, los supercombustibles, los combustibles para reactores y los gasóleos.

### Descripción de la Figura 1

5

10

15

20

25

30

35

50

65

La Figura 1 describe un esquema de implementación de la invención sin limitar el alcance. La carga hidrocarbonada y de hidrógeno (2) se ponen en contacto en una etapa de hidrodesmetalización (a) en reactores permutables, en los que el hidrógeno (2) se puede introducir en la entrada del primer lecho catalítico y entre dos lechos de la etapa a).

El efluente (3) resultante de la etapa de hidrodesmetalización a) en un reactor de protección permutable se envía a una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo b), en la que se puede introducir hidrógeno (4) suplementario en la entrada del primer lecho catalítico y entre dos lechos de la etapa b).

El efluente (5) resultante de la etapa b) de hidrotratamiento en lecho fijo se envía a una etapa c) de hidrocraqueo en reactores puenteables en los que se puede introducir hidrógeno (6) suplementario en la entrada del primer lecho catalítico y entre dos lechos de la etapa c). Cuando se detiene al menos un reactor de la sección de hidrocraqueo del reactor puenteable, este reactor se pasa por alto por medio de válvulas, es decir, el suministro de este reactor está directamente conectado con la línea de efluentes de este reactor. Si hay un solo reactor puenteable o cuando todos los reactores puenteables se detienen, el efluente (5) resultante de la etapa de hidrotratamiento en lecho fijo se introduce directamente en la entrada de la etapa d) de separación.

Cuando al menos un reactor puenteable está en funcionamiento, el efluente (7) resultante de la etapa c) de hidrocraqueo en los reactores puenteables se envía a una etapa de separación d) que permite obtener al menos una fracción (8) liviana de hidrocarburos y una fracción (9) pesada que contiene compuestos que llegan a ebullición al menos a 350 °C y que tiene un contenido de sedimentos después del envejecimiento inferior o igual al 0,1% en peso.

# Descripción de la figura 2

La Figura 2 describe un diagrama simplificado de la implementación de la serie de reactores de la invención sin limitar su alcance. Para simplificar, solo se muestran los reactores, pero se entiende que todos los equipos necesarios para la operación están presentes (balones, bombas, intercambiadores, hornos, columnas, etc.). Solo se representan los principales flujos que contienen los hidrocarburos, pero se entiende que los flujos de gas ricos en hidrógeno (composición o reciclaje) se pueden inyectar en la entrada de cada lecho catalítico o entre dos lechos.

La carga (1) entra en una etapa de hidrodesmetalización en reactores de protección permutables que consiste en los reactores Ra y Rb. El efluente (2) de la etapa de hidrodesmetalización en reactores de protección permutables se envía a la etapa de hidrotratamiento en lecho fijo que consiste en los reactores R1, R2 y R3. Los reactores de hidrotratamiento en lecho fijo pueden cargarse, por ejemplo, respectivamente, con catalizadores de hidrodesmetalización, de transición y de hidrodesulfuración. El efluente (3) de la etapa de hidrotratamiento en lecho fijo se envía a la etapa de hidrocraqueo en reactores puenteables representada por un reactor Rc.

Cada reactor Ra, Rb, Rc puede desconectarse sin detener el resto de la unidad. Por otro lado, solo Ra y Rb, que son reactores permutables, pueden detenerse para cambiar el catalizador y luego reiniciarse sin detener el resto de la unidad. Este cambio de catalizador (enjuague, descarga, recarga, sulfuración y reinicio) generalmente está permitido por una sección de acondicionamiento no mostrada. El reactor Rc se detiene durante el ciclo sin detener el resto de la unidad, pero se reiniciará solo después del apagado completo de la unidad; esta parada está destinada a

descargar y recargar todos los catalizadores desactivados. La siguiente tabla muestra un ejemplo de secuencias factibles de acuerdo con la Figura 2:

	Permutables de hidrodesmetalización		Hidrotratamiento en lecho fijo			Hidrocraqueo puenteable		
Secuencias	Fuera de línea	HDM1	HDM2	HDM	Transición	HDS	Fuera de línea	HCK1
1	-	Ra	Rb	R1	R2	R3	-	Rc
2	Ra	-	Rb	R1	R2	R3	-	Rc
3	-	Rb	Ra	R1	R2	R3	-	Rc
4	-	Rb	Ra	R1	R2	R3	Rc	-

Durante la secuencia 1 que comienza al comienzo del ciclo, todos los reactores están en funcionamiento hasta el momento en que el reactor Ra de protección permutable de hidrodesmetalización se desactiva y/o se obstruye. Ra se desconecta luego durante la secuencia 2 para descargar el catalizador gastado (previamente enjuagado in situ a través de la sección de acondicionamiento) y luego se vuelve a cargar el catalizador nuevo o regenerado (previamente sulfurado ex situ o in situ a través de la sección de acondicionamiento). En la secuencia 3, el reactor permutable Ra se vuelve a poner en línea corriente abajo del reactor permutable Rb, por lo que ha habido permutación. Después de cierto tiempo, los reactores alcanzan en promedio una temperatura crítica debido a la desactivación catalítica de todos los catalizadores, entonces es tiempo en la secuencia 4 para detener el reactor Rc puenteable de hidrocraqueo, hasta el final del ciclo, para controlar la producción de sedimentos, en particular los sedimentos potenciales. Durante el siguiente ciclo, es posible reiniciar con el reactor de hidrodesmetalización permutable Rb de hidrodesmetalización Rb a la cabeza. También es posible retener la totalidad o parte de los catalizadores del ciclo anterior si no está completamente desactivado, lo que puede suceder, por ejemplo, si un reactor de hidrodesmetalización permutable se vuelve a conectar poco antes de la parada total de la unidad. La tabla anterior es solo una ilustración de las posibles secuencias, entendiéndose que el tiempo de desactivación de los reactores permutables de hidrodesmetalización es una función de la carga tratada, en particular el contenido de metales. De manera similar, el tiempo de operación de la sección de hidrocraqueo en reactores permutables es una función de la carga y la severidad aplicada (especialmente, la temperatura de residencia).

Por lo tanto, no se debe recordar el orden en que se desconectan los reactores permutables o puenteables, sino que simplemente se debe recordar la posibilidad de hacerlo en cualquier momento sin detener por completo la unidad.

De manera similar, puede haber más de 2 reactores permutables en la sección de hidrodesmetalización en reactores permutables, o más de 1 reactor puenteable en la sección de hidrocraqueo en reactores puenteables. De manera similar, puede haber más o menos de 3 reactores de hidrotratamiento en lecho fijo, y la representación de R1, R2 y R3 se proporciona únicamente de modo ilustrativo.

Descripción detallada de la invención

El siguiente texto proporciona información sobre la carga y las distintas etapas del proceso de acuerdo con la invención.

La carga

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

La carga tratada en el proceso de acuerdo con la invención es ventajosamente una carga de hidrocarburo que presenta una temperatura de ebullición inicial de al menos 340 °C y una temperatura de ebullición final de al menos 440 °C. Preferiblemente, su temperatura de ebullición inicial es al menos 350 °C, preferiblemente de al menos 375 °C, y su temperatura de ebullición final es de al menos 450 °C, preferiblemente de al menos 460 °C, más preferiblemente de al menos 500 °C, e incluso más preferiblemente de al menos 600 °C.

La carga hidrocarbonada de acuerdo con la invención se puede elegir entre residuos atmosféricos, residuos al vacío resultantes de la destilación directa, aceites crudos, aceites crudos descabezados, resinas de desasfaltado, asfaltos o alquitrán de hulla de desasfaltado, residuos de procesos de conversión, extractos aromáticos de líneas de producción de bases lubricantes, arenas bituminosas o sus derivados, esquistos bituminosos o sus derivados, aceites de roca de origen o sus derivados, ya sea solos o en combinación. En la presente invención, las cargas que se tratan son preferiblemente residuos atmosféricos o residuos al vacío, o mezclas de estos residuos.

La carga hidrocarbonada tratada en el proceso puede contener, entre otras cosas, impurezas que contienen azufre. El contenido de azufre puede ser al menos el 0,1% en peso, preferiblemente de al menos el 0,5% en peso, preferiblemente de al menos el 1% en peso, más preferiblemente de al menos el 2% en peso.

La carga hidrocarbonada tratada en el proceso puede contener, entre otras cosas, impurezas metálicas, en particular níquel y vanadio. La suma de los contenidos de níquel y vanadio es, en general, de al menos 10 ppm, preferiblemente de al menos 50 ppm, preferiblemente de al menos 100 ppm.

- Estas cargas pueden usarse ventajosamente tal como están. Alternativamente, se pueden diluir mediante una carga conjunta. Esta carga conjunta puede ser una fracción hidrocarbonada o una mezcla de fracción hidrocarbonada más liviana, que se puede elegir preferiblemente de los productos resultantes de un proceso de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC o "Fluid Catalytic Cracking", según la terminología anglosajona), un corte liviano (LCO o "light cycle oil" según la terminología anglosajona), un corte pesado (HCO o "heavy cycle oil" según la terminología anglosajona), un aceite decantado, un residuo de FCC, una fracción de gasóleo, especialmente una fracción obtenida por destilación atmosférica o bajo vacío como, por ejemplo, gasóleo al vacío, o puede provenir de otro proceso de refinación, como la coquización o la viscorreducción.
- La carga conjunta también puede ser ventajosamente uno o más cortes resultantes del proceso de licuefacción de carbón o biomasa, extractos aromáticos, o cualquier otro corte de hidrocarburos, o incluso cargas que no sean de petróleo, como el aceite de pirólisis. La carga hidrocarbonada pesada de acuerdo con la invención puede representar al menos el 50%, preferiblemente el 70%, más preferiblemente al menos el 80%, e incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso de la carga hidrocarbonada total tratada por el proceso de acuerdo con la invención.
  - En algunos casos, es posible introducir la carga conjunta corriente abajo del primer lecho o los siguientes, por ejemplo, en la entrada de la sección de hidrotratamiento en lecho fijo, o en la entrada de la sección de hidrotratamiento en reactores puenteables.
- El proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener productos de conversión, en particular destilados y una fracción hidrocarbonada pesada con bajo contenido de azufre. Esta fracción hidrocarbonada pesada se puede producir de tal manera que su contenido de sedimento después del envejecimiento sea inferior o igual al 0,1% en peso, lo que se permite mediante la parada (desviación o "baipás") de al menos un reactor de la sección de hidrocraqueo en reactores puenteables.

#### Etapa a)

20

30

35

55

- Durante la etapa de hidrodesmetalización a), la carga y el hidrógeno se ponen en contacto en un catalizador de hidrodesmetalización cargado en al menos dos reactores permutables en condiciones de hidrodesmetalización. El objetivo es reducir el contenido de impurezas y, por lo tanto, proteger la etapa de hidrotratamiento corriente abajo de la desactivación y la obstrucción, de ahí la noción de reactores de protección. Estos reactores de protección de hidrodesmetalización se implementan como reactores permutables (tecnología "PRS" para "Permutable Reactor System" según la terminología anglosajona) como se describe en la patente FR 2681871.
- Estos reactores permutables son generalmente lechos fijos situados corriente arriba de la sección de hidrotratamiento en lecho fijo y equipados con líneas y válvulas de manera que se permuten entre sí, es decir, para un sistema con dos reactores permutables Ra y Rb, Ra puede estar delante de Rb, y viceversa. Cada reactor Ra, Rb puede desconectarse para cambiar el catalizador sin detener el resto de la unidad. Este cambio de catalizador (enjuague, descarga, recarga, sulfuración y reinicio) generalmente es permitido por una sección de acondicionamiento (conjunto de equipos fuera del circuito principal de alta presión). La permutación para el cambio de catalizador ocurre cuando el catalizador ya no está lo suficientemente activo (envenenamiento por metales y coquización) y/o la obstrucción alcanza una pérdida de carga demasiado importante.
- De acuerdo con una variante, puede haber más de 2 reactores permutables en la sección de hidrodesmetalización en reactores permutables.
  - Durante la etapa de hidrodesmetalización a), ocurren reacciones de hidrodesmetalización (comúnmente conocidas como HDM), reacciones de hidrodesulfuración (comúnmente denominadas HDS), reacciones de hidrodesnitrogenización (comúnmente denominadas HDN) acompañadas de hidrogenación, hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesalquilación, hidrocraqueo, hidrodesasfaltado y reacciones de reducción de carbono de Conradson. La etapa a) se llama hidrodesmetalización porque elimina la mayoría de los metales de la carga.
- La etapa de hidrodesmetalización a) en reactores permutables de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura de entre 350 °C y 430 °C, y bajo una presión absoluta comprendida entre 11 MPa y 26 MPa, preferiblemente entre 14 MPa y 20 MPa. La temperatura generalmente se ajusta de acuerdo con el nivel deseado de hidrodesmetalización y la duración del tratamiento previsto. En la mayoría de los casos, la velocidad espacial de la carga hidrocarbonada, comúnmente conocida como WH, y que se define como la velocidad de flujo volumétrico de la carga dividida por el volumen total del catalizador, puede estar en un intervalo de 0,1 h<sup>-1</sup> a 5 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,2 h<sup>-1</sup> a 2 h<sup>-1</sup>.

La cantidad de hidrógeno mezclada con la carga puede estar comprendida entre 100 y 5000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, preferiblemente entre 200 Nm³/m³ y 2000 Nm³/m³, y más preferiblemente entre 300 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³. La etapa de hidrodesmetalización a) en reactores permutables se puede llevar a cabo industrialmente en al menos dos reactores en fijo y preferiblemente en un flujo descendente de líquido.

Los catalizadores de hidrodesmetalización usados son preferiblemente catalizadores conocidos. Puede tratarse de catalizadores granulares que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante.

Estos catalizadores pueden ser ventajosamente catalizadores que comprenden al menos un metal del Grupo VIII, generalmente seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y/o al menos un metal del Grupo VIB, preferiblemente molibdeno y/o tungsteno. Por ejemplo, es posible usar un catalizador que comprende del 0,5% al 10% en peso de níquel, preferiblemente del 1% al 5% en peso de níquel (expresado como óxido de níquel, NiO), y del 1% al 30% en peso de molibdeno, preferiblemente del 3% al 20% en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral. Este soporte puede elegirse, por ejemplo, del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Ventajosamente, este soporte puede contener otros compuestos dopantes, en particular óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de boro, circonia, ceria, óxido de titanio, anhídrido fosfórico y una mezcla de estos óxidos. Muy a menudo se usa un soporte de alúmina y muy a menudo un soporte de alúmina dopada con fósforo y posiblemente boro. Cuando está presente el anhídrido fosfórico P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, su concentración es inferior al 10% en peso. Cuando el trióxido de boro B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está presente, su concentración es inferior al 10% en peso. La alúmina utilizada puede ser una alúmina γ (gamma) o η (eta). Este catalizador está más a menudo en forma de extrudidos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII puede ser del 5% al 40% en peso, preferiblemente del 5% al 30% en peso, y la relación en peso expresada como óxido metálico entre el metal (o metales) del grupo VIB y el metal (o metales) del grupo VIII está comprendida generalmente entre 20 y 1, y más a menudo entre 10 y 2.

Los catalizadores que se pueden usar en la etapa de hidrodesmetalización (a) en reactores permutables se indican, por ejemplo, en los documentos de patente EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 y US 5089463.

Etapa b) Hidrotratamiento en lecho fijo

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

El efluente de la etapa a) de la hidrodesmetalización se introduce, opcionalmente con hidrógeno, en una etapa b) de hidrotratamiento en lecho fijo para entrar en contacto en al menos un catalizador de hidrotratamiento.

Se entienden por hidrotratamiento, comúnmente conocido como HDT, los tratamientos catalíticos con suministro de hidrógeno que permiten refinar, es decir, reducir sustancialmente el contenido de metales, azufre y otras impurezas, cargas hidrocarbonadas, al tiempo que mejora la proporción de hidrógeno al carbono de la carga y transformando la carga más o menos parcialmente en cortes más livianos. El hidrotratamiento incluye, en particular, reacciones de hidrodesulfuración (comúnmente denominada HDS), reacciones de hidrodesnitrogenación (comúnmente denominada HDN) y reacciones de hidrodesmetalización (comúnmente denominada HDM), acompañadas de reacciones de hidrogenación, hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesalquilación, hidrocraqueo, hidrodesasfaltado y reducción de carbono de Conradson.

De acuerdo con una variante preferida, la etapa de hidrotratamiento b) comprende una primera etapa de hidrodesmetalización (HDM) b1) llevada a cabo en una o más zonas de hidrodesmetalización en lechos fijos y una segunda etapa b2) posterior a hidrodesulfuración (HDS) realizada en una o más zonas de hidrodesulfuración en lechos fijos. Durante dicha primera etapa de hidrodesmetalización b1), el efluente de la etapa a) se pone en contacto con un catalizador de hidrodesmetalización, en condiciones de hidrodesmetalización, y luego durante dicha segunda etapa b2) de hidrodesulfuración, el efluente de la primera etapa de hidrodesmetalización b1) se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración en condiciones de hidrodesulfuración. Este proceso, conocido como HYVAHL-F™, se describe, por ejemplo, en la patente US N.º 5.417.846.

Los expertos en la técnica entienden fácilmente que, en la etapa b1) de hidrodesmetalización, se llevan a cabo reacciones de hidrodesmetalización pero también paralelamente, una parte de las otras reacciones de hidrotratamiento, y en particular reacciones de hidrodesulfuración e hidrocraqueo. De manera similar, en la etapa de hidrodesulfuración b2), se llevan a cabo las reacciones de hidrodesulfuración, pero también paralelamente una parte de las otras reacciones de hidrotratamiento, en particular las reacciones de hidrodesmetalización y de hidrocraqueo. El experto en la técnica a veces define una zona de transición en la que ocurren todos los tipos de reacciones de hidrotratamiento. De acuerdo con otra variante, la etapa de hidrotratamiento b) comprende una primera etapa de hidrodesmetalización (HDM) b1) llevada a cabo en una o más zonas de hidrodesmetalización en lechos fijos, una segunda etapa de transición b2) siguiente llevada a cabo en una o más varias zonas de transición en lechos fijos y una tercera etapa de hidrodesulfuración (HDS) b3) siguiente realizada en una o más zonas de hidrosulfuración en lechos fijos. Durante dicha primera etapa de hidrodesmetalización b1), el efluente de la etapa a) se pone en contacto en un catalizador de hidrodesmetalización en condiciones de hidrodesmetalización y luego durante dicha segunda

etapa de transición b2), el efluente de la primera etapa de hidrodesmetalización b1) se pone en contacto con un catalizador de transición, en condiciones de transición, y luego durante dicha tercera etapa de hidrodesulfuración b3), el efluente de la segunda etapa de transición b2) se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración en condiciones de hidrodesulfuración.

La necesidad de una etapa b1) de hidrodesmetalización de acuerdo con las variantes anteriores además de la etapa a) de hidrodesmetalización en reactores de protección permutables se justifica cuando la hidrodesmetalización realizada en la etapa a) no es suficiente para proteger los catalizadores de la etapa b), especialmente los catalizadores de hidrodesulfuración.

La etapa de hidrotratamiento b) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en condiciones de hidrotratamiento. Se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 350 °C y 430 °C y bajo una presión absoluta comprendida entre 14 MPa y 20 MPa. La temperatura generalmente se ajusta en función del nivel deseado de hidrotratamiento y la duración del tratamiento específico. En la mayoría de los casos, la velocidad espacial de la carga hidrocarbonada, comúnmente denominada WH, y que se define como el caudal volumétrico de la carga dividida por el volumen total del catalizador, puede estar en un intervalo de 0,1 h-1 a 5 h-1, preferiblemente de 0,1 h-1 a 2 h-1, y más preferiblemente de 0,1 h-1 a 1 h-1. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga puede estar comprendida entre 100 y 5000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, preferiblemente entre 200 Nm³/m³ y 2000 Nm³/m³, y más preferiblemente entre 300 Nm³/m³ y 1500 Nm³/m³. La etapa de hidrotratamiento b) se puede llevar a cabo industrialmente en uno o más reactores de flujo descendente de líquido.

Los catalizadores de hidrotratamiento usados son preferiblemente catalizadores conocidos. Se puede tratar de catalizadores granulares que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante. Estos catalizadores pueden ser ventajosamente catalizadores que comprenden al menos un metal del Grupo VIII, generalmente seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y/o al menos un metal del Grupo VIB, preferiblemente molibdeno y/o tungsteno. Por ejemplo, es posible usar un catalizador que comprende del 0,5% al 10% en peso de níquel, preferiblemente del 1% al 5% en peso de níquel (expresado como óxido de níquel, NiO), y del 1% al 30% en peso de molibdeno, preferiblemente del 3% al 20% en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral. Este soporte puede elegirse, por ejemplo, del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.

Ventajosamente, este soporte puede contener otros compuestos dopantes, en particular óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de boro, circonia, ceria, óxido de titanio, anhídrido fosfórico y una mezcla de estos óxidos. Muy a menudo se usa un soporte de alúmina y muy a menudo un soporte de alúmina dopada con fósforo y posiblemente boro. Cuando está presente el anhídrido fosfórico  $P_2O_5$ , su concentración es inferior al 10% en peso. Cuando está presente el trióxido de boro  $B_2O_5$ , su concentración es inferior al 10% en peso. La alúmina utilizada puede ser una alúmina  $\gamma$  (gamma) o  $\eta$  (eta). Este catalizador está más a menudo en forma de extrudidos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII puede ser del 3% al 40% en peso y generalmente del 5% al 30% en peso y la relación en peso expresada como óxido metálico entre el metal (o metales) del grupo VIB y el metal (o metales) del grupo VIII está comprendida en general entre 20 y 1, y más a menudo entre 10 y 2.

En el caso de una etapa de hidrotratamiento que incluye una etapa de hidrodesmetalización (HDM) (b1) y luego una etapa de hidrodesulfuración (HDS) (b2), se usan preferiblemente catalizadores específicos adaptados a cada etapa. Los catalizadores que se pueden usar en la etapa b1) de la hidrodesmetalización están indicados, por ejemplo, en los documentos de patente EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 y US 5089463. Los catalizadores que se pueden usar en la etapa b2) de la hidrodesulfuración están indicados, por ejemplo, en los documentos de patente EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 o US 6332976. También es posible usar un catalizador mixto también llamado catalizador de transición, activo en la hidrodesmetalización y en la hidrodesulfuración, ambos para la sección de hidrodesmetalización b1) y para la sección de hidrodesulfuración b2) como se describe en el documento de patente FR 2940143.

En el caso de una etapa de hidrotratamiento que incluye una etapa de hidrodesmetalización (HDM) b1), luego una etapa de transición b2), luego una etapa hidrodesulfuración (HDS) b3), se prefiere utilizar catalizadores específicos adaptados a cada etapa. Los catalizadores que se pueden usar en la etapa de la hidrodesmetalización b1) están indicados, por ejemplo, en los documentos de patente EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 y US 5089463. Los catalizadores que se pueden usar en la etapa de la transición b2), activos en la hidrodesmetalización y la hidrodesulfuración están descritos, por ejemplo, en el documento de patente FR 2940143. Los catalizadores que se pueden utilizar en la etapa de hidrodesulfuración b3) están indicados, por ejemplo, en los documentos de patente EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 o US 6332976. También es posible usar un catalizador de transición como se describe en el documento de patente FR 2940143 para las secciones b1), b2) y b3).

Etapa c) Hidrocraqueo en reactores puenteables

El efluente de la etapa de hidrotratamiento b) se introduce en una etapa de hidrocraqueo c) en reactores puenteables. El hidrógeno también puede inyectarse corriente arriba de los diferentes lechos catalíticos que componen los reactores puenteables de hidrocraqueo. Paralelamente a las reacciones de craqueo térmico e hidrocraqueo deseadas en esta etapa, también hay cualquier tipo de reacción de hidrotratamiento (HDM, HDS, HDN, etc.). Las condiciones específicas, incluida la temperatura y/o el uso de uno o más catalizadores específicos, promueven las reacciones de craqueo o hidrocraqueo deseadas.

5

10

15

40

45

50

55

60

65

Los reactores de la etapa de hidrocraqueo c) se utilizan como reactores puenteables. Por reactores puenteables se entiende un conjunto de al menos un reactor, que se puede detener mediante la implementación de un "baipás" (desviación con líneas y válvulas) mientras que el otro o los otros reactores de la unidad (es decir, la sección de hidrodesmetalización y/o la sección de hidrotratamiento) están en funcionamiento. A diferencia de los llamados reactores permutables que pueden volver a ponerse en servicio mientras el o los otros reactores de la unidad están en funcionamiento, los reactores puenteables no tienen esta posibilidad (o bien el reinicio no es necesario), se volverán a poner en servicio cuando se reinicie la unidad completa.

De acuerdo con una variante no preferida, puede haber más de 1 reactor puenteable en la sección de hidrocraqueo en reactores puenteables.

La etapa de hidrocraqueo c) de acuerdo con la invención se implementa en condiciones de hidrocraqueo. Se lleva a cabo a una temperatura de entre 350 °C y 430 °C y bajo una presión absoluta comprendida entre 14 MPa y 20 MPa. La temperatura se ajusta normalmente en función del nivel deseado de hidrocraqueo y la duración del tratamiento pretendido. Preferiblemente, la temperatura media en el inicio del ciclo de la etapa de hidrocraqueo c) en reactores puenteables siempre es mayor en al menos 5 °C, preferiblemente en al menos 10 °C, más preferiblemente en al menos 15 °C a la temperatura media al comienzo del ciclo de la etapa de hidrotratamiento b). Esta diferencia se puede disminuir durante el ciclo debido al aumento en la temperatura de la etapa de hidrotratamiento b) para compensar la desactivación catalítica. En general, la temperatura media en todo el ciclo de la etapa de hidrocraqueo c) en reactores puenteables siempre es mayor en al menos 5 °C a la temperatura media de todo el ciclo de la etapa de hidrotratamiento b).

En la mayoría de los casos, la velocidad espacial de la carga hidrocarbonada, comúnmente denominada WH, y que se define como la velocidad de flujo volumétrico de la carga dividida por el volumen total del catalizador, puede estar comprendida en un intervalo de 0,1 h<sup>-1</sup> a 5 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,2 h<sup>-1</sup> a 2 h<sup>-1</sup>, y más preferiblemente de 0.25 h<sup>-1</sup> a 1 h<sup>-1</sup>. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga puede estar comprendida entre 100 y 5000 metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida, preferiblemente entre 200 Nm³/m³ y 2000 Nm³/m³, y más preferiblemente entre 300 Nm³/m³ y 1500 Nm³/m³. La etapa de hidrocraqueo c) se puede llevar a cabo industrialmente en al menos un reactor en lecho fijo, y preferiblemente con un flujo descendente de líquido.

Los catalizadores de hidrocraqueo utilizados pueden ser catalizadores de hidrocraqueo o de hidrotratamiento. Se puede tratar de catalizadores granulares, en forma de extrudidos o perlas, que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o compuesto de metal que tiene una función hidrodeshidrogenante. Estos catalizadores pueden ser ventajosamente catalizadores que comprenden al menos un metal del Grupo VIII, generalmente seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y/o al menos un metal del Grupo VIB, preferiblemente molibdeno y/o tungsteno. Por ejemplo, es posible usar un catalizador que comprende del 0,5% al 10% en peso de níquel, preferiblemente del 1% al 5% en peso de níquel (expresado como óxido de níquel, NiO), y del 1% al 30% en peso de molibdeno, preferiblemente del 5% al 20% en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral. Este soporte puede elegirse, por ejemplo, del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Ventajosamente, este soporte puede contener otros compuestos dopantes, en particular óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de boro, circonia, ceria, óxido de titanio, anhídrido fosfórico y una mezcla de estos óxidos. Muy a menudo se usa un soporte de alúmina y muy a menudo un soporte de alúmina dopada con fósforo y posiblemente boro. Cuando está presente el anhídrido fosfórico P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, su concentración es inferior al 10% en peso. Cuando está presente el trióxido de boro B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, su concentración es inferior al 10% en peso. La alúmina utilizada puede ser una alúmina γ (gamma) o n (eta). Este catalizador está más a menudo en forma de extrudidos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII puede ser del 5% al 40% en peso y en general del 7% al 30% en peso y la relación en peso expresada como óxido metálico entre el metal (o metales) del grupo VIB y el metal (o metales) del grupo VIII está comprendida en general entre 20 y 1, y más a menudo entre 10 y 2.

De manera alternativa, la etapa de hidrocraqueo puede utilizar parcial o totalmente un catalizador bifuncional de modo ventajoso, que tiene una fase hidrogenante para poder hidrogenar los compuestos aromáticos y lograr el equilibrio entre los compuestos saturados y las correspondientes olefinas y una fase ácida que favorece las reacciones de hidroisomerización e hidrocraqueo. La función ácida es provista ventajosamente por soportes con grandes áreas de superficie (generalmente de 100 a 800 m².g¹) que presentan una acidez superficial, tales como las alúminas halogenadas (en particular cloradas o fluoradas), combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, sílice-alúminas amorfas y zeolitas. La función hidrogenante es provista ventajosamente por uno o más metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, tales como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o por una asociación de al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica, como molibdeno y tungsteno

y al menos un metal no noble del grupo VIII (como níquel y cobalto). El catalizador también debe tener ventajosamente una alta resistencia a las impurezas y los asfaltenos debido al uso de una carga pesada.

Preferiblemente, el catalizador bifuncional usado comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales de los Grupos VIII y VIB, tomados solos o como una mezcla, y un soporte que comprende del 10 al 90% en peso de una zeolita que contiene hierro y del 90% al 10% en peso de óxidos inorgánicos. El metal del Grupo VIB utilizado se selecciona preferiblemente de tungsteno y molibdeno y el metal del Grupo VIII se selecciona preferiblemente de níquel y cobalto. El catalizador bifuncional se prepara preferiblemente de acuerdo con el método de preparación descrito en la solicitud de patente japonesa N.º 2289 419 (IKC) o EP 0 384 186. Los ejemplos de este tipo de catalizador se describen en las patentes JP 2966 985 y JP 2908. 959, JP 01 049399 y JP 61 028717, US 4.446.008, US 4.622.127, US 6.342.152, EP 0 537 500 y EP 0 622 118.

De acuerdo con otra variante preferida, se pueden usar catalizadores monofuncionales y catalizadores bifuncionales de tipo alúmina, sílice-alúmina amorfa o zeolítica en una mezcla o en capas sucesivas.

El uso en la sección de hidrocraqueo de catalizadores análogos a los catalizadores de hidrocraqueo en lecho de burbujeo o catalizadores bifuncionales es particularmente ventajoso.

Antes de la inyección de la carga, los catalizadores utilizados en el proceso de acuerdo con la presente invención se someten preferiblemente a un tratamiento de sulfuración in situ o ex situ.

Etapa d) Separación del efluente de hidrocraqueo

10

15

30

35

50

55

60

65

El proceso según la invención comprende además una etapa de separación d) que hace posible obtener al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida pesada.

El efluente obtenido al final de la etapa de hidrocraqueo c) (o de la etapa de hidrotratamiento b) cuando el o los reactores puenteables se puentean) comprende una fracción líquida y una fracción gaseosa que contiene los gases, especialmente los hidrocarburos H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Esta fracción gaseosa puede separarse del efluente por medio de dispositivos de separación bien conocidos por los expertos en la técnica, en particular por medio de uno o más matraces de separación que pueden operar a diferentes presiones y temperaturas, posiblemente asociados con medios de extracción con vapor o hidrógeno y una o más columnas de destilación. El efluente obtenido al final de la etapa de hidrocraqueo c) o etapa de hidrotratamiento b) cuando el o los reactores puenteables se puentean, se separa ventajosamente en al menos un matraz de separación en al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida pesada. Estos separadores pueden ser, por ejemplo, separadores de alta presión y alta temperatura (HPHT) y/o separadores de baja presión y alta temperatura (HPBT).

Después de un posible enfriamiento, esta fracción gaseosa se trata preferiblemente en un medio de purificación de hidrógeno para recuperar el hidrógeno que no se consume durante las reacciones de hidrotratamiento e hidrocraqueo. El medio de purificación de hidrógeno puede ser un lavado de amina, una membrana, un sistema de tipo PSA o más de estos medios dispuestos en serie. El hidrógeno purificado puede entonces ser reciclado ventajosamente en el proceso de acuerdo con la invención, después de una posible recompresión. Se puede introducir hidrógeno al inicio de la etapa de hidrodesmetalización a) y/o en diferentes ubicaciones durante la etapa de hidrocraqueo c) y/o en diferentes ubicaciones en la etapa de hidrocraqueo c).

La etapa de separación d) comprende, en primer lugar, una destilación atmosférica, en la que la o las fracciones de hidrocarburo obtenidas después de la separación se fraccionan por destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico y al menos una fracción de residuo atmosférico, seguida de destilación al vacío en la que la fracción de residuo atmosférico obtenida después de la destilación atmosférica se fracciona por destilación al vacío en al menos una fracción de destilado al vacío y al menos un residuo residual vacío. La fracción de destilado al vacío contiene típicamente fracciones de gasóleo al vacío. La fracción de destilado al vacío se puede recuperar como un combustible marino de tipo destilado (de acuerdo con la norma NS08217) con un contenido de azufre muy bajo o se puede incorporar a una piscina de combustible de búnker de tipo residual (de acuerdo con la norma NS08217). Ventajosamente, la fracción de destilado al vacío puede enviarse en un proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado o en un proceso de hidrocraqueo en lecho fijo.

Al menos una parte de la fracción de residuo atmosférico o una parte de la fracción de residuo de vacío puede reciclarse opcionalmente a la etapa de hidrocraqueo c). La fracción de residuo atmosférico y/o la fracción de residuo de vacío pueden enviarse a un proceso de craqueo catalítico. La fracción de residuo atmosférico y/o la fracción de residuo de vacío se pueden usar como fuel o como base de combustible, opcionalmente como base de combustible de búnker de bajo contenido de azufre.

Parte de la fracción de residuo de vacío y/o parte de la fracción de destilado al vacío se pueden enviar a una etapa de craqueo catalítico o hidrocraqueo en lecho de burbujeo. Según una variante, esta etapa de hidrocraqueo en lecho

de burbujeo se alimenta al menos en parte por una fracción líquida pesada que proviene de un separador de alta presión y alta temperatura.

De acuerdo con una realización particular, parte de la fracción de destilado atmosférico y/o destilado de vacío de acuerdo con la invención se pueden dejar en la fracción hidrocarbonada líquida pesada para que la viscosidad de la mezcla sea directamente la de un grado de combustible deseado, por ejemplo, 180 o 380 cSt a 50 °C.

#### **Fundente**

- Las fracciones de hidrocarburos líquidos, en particular las fracciones pesadas que contienen el residuo atmosférico y/o el residuo de vacío, de acuerdo con la invención, pueden usarse, al menos en parte, ventajosamente como bases de fuel o como fuel, especialmente como una base de combustible de búnker o como combustible de búnker con un contenido de sedimento (después del envejecimiento) inferior o igual al 0,1% en peso.
- Por "fuel" se entiende en la invención una fracción hidrocarbonada que se puede usar como combustible. Por "base de fuel" se entiende en la invención una fracción hidrocarbonada que, mezclada con otras bases, constituye un fuel.
  - Para obtener un fuel, las fracciones de hidrocarburos líquidos de la etapa d) se pueden mezclar con una o más bases de fundente seleccionadas del grupo que consiste en aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesados de un craqueo catalítico, residuo de craqueo catalítico, querosén, gasóleo, destilado al vacío y/o aceite decantado. Preferiblemente, se utilizarán querosén, gasóleo y/o destilado al vacío producido en el proceso de la invención.

## **Ejemplo**

20

25

30

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

La carga es una mezcla de residuos atmosféricos (AR) de origen de Oriente Medio. Esta mezcla se caracteriza por una alta cantidad de metales (100 ppm en peso) y azufre (4,0% en peso), así como un 7% de [370-].

El proceso de hidrotratamiento implica el uso de tres reactores en lechos fijos (R1, R2 y R3) con una corriente descendente de líquido en el que tienen lugar las llamadas etapas de hidrodesmetalización (HDM) e hidrotratamiento (HDT).

- El efluente obtenido al final de estas dos etapas se separa instantáneamente para obtener una fracción líquida y una fracción gaseosa que contiene los gases, en particular los hidrocarburos H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. La fracción líquida se extrae luego en una columna, luego se fracciona en una columna atmosférica y luego en una columna de vacío en varias secciones (PI-350 °C, 350-520 °C y 520 °C+).
- 40 El reactor R1 está cargado con un catalizador de hidrodesmetalización y los reactores R2, R3 con un catalizador de hidrotratamiento. El proceso se lleva a cabo bajo una presión parcial de hidrógeno de 15 MPa, una temperatura del reactor al comienzo del ciclo de 360 °C y al final del ciclo de 420 °C.
- La Tabla 1 a continuación muestra las velocidades espaciales por hora (WH) para cada reactor catalítico, y las temperaturas promedio correspondientes (WABT) obtenidas durante todo el ciclo de acuerdo con el modo de funcionamiento descrito.

Estas condiciones se han establecido de acuerdo con el estado de la técnica, para un tiempo de funcionamiento de 11 meses y una tasa de HDM superior al 90%.

Tabla 1: Condiciones operativas de las diferentes secciones.

	WH (h-1)	WABT (°C)
HDM y HDT en lecho fijo		
R1	0,50	390
R2	0,50	390
R3	0,50	390
Total	0,17	390

La WABT es una temperatura promedio sobre la altura del lecho y también promediada a lo largo del tiempo durante un ciclo.

55

50

Los rendimientos obtenidos de acuerdo con el ejemplo no conforme se presentan en la Tabla 4 para comparación con los rendimientos de acuerdo con el ejemplo conforme.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

5

- El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo en este ejemplo con la misma carga, los mismos catalizadores y en las mismas condiciones operativas para el reactor R1. El reactor R2 funciona en las mismas condiciones operativas, pero su WH es mayor.
- El método de acuerdo con la invención comprende el uso de un nuevo reactor puenteable de hidrocraqueo denominado Rc, que reemplaza al reactor R3 que aparece en la sección de hidrotratamiento (HDT) de la técnica anterior. Esta etapa de hidrocraqueo se lleva a cabo a alta temperatura corriente abajo de las etapas de hidrodesmetalización e hidrotratamiento en lecho fijo que tiene lugar en los reactores R1 y R2.
- 15 La Tabla 2 a continuación muestra un ejemplo del funcionamiento del reactor puenteable Rc.

Tabla 2: Operaciones alrededor del reactor puenteable según la invención

	Reactores en lec	ho fijo	Reactor puenteable de hidrocraqueo		
Secuencias	HDM/Transición	HDT	Fuera de línea	HCK	
1	R1	R2	-	Rc	
2	R1	R2	Rc	-	

En la secuencia 1, el efluente obtenido al final de la etapa de hidrocraqueo es similar en términos de purificación a la del Ejemplo 1, pero se convierte más. En la secuencia 2, el efluente obtenido está ligeramente degradado en términos de purificación, pero similar en términos de conversión.

El reactor Rc de la etapa de hidrocraqueo se carga con un catalizador de hidrocraqueo.

25

- El proceso se lleva a cabo bajo una presión parcial de hidrógeno de 15 MPa, una temperatura del reactor al comienzo del ciclo de 390 °C y al final del ciclo de 420 °C.
- Una vez que la temperatura de 420 °C alcanzó el reactor puenteable, el reactor Rc se desconecta hasta el final del ciclo mediante el uso de una derivación para limitar la formación de sedimentos.
  - La Tabla 3 a continuación muestra la velocidad espacial por hora (WH) para cada reactor catalítico y las temperaturas promedio correspondientes (WABT) obtenidas durante todo el ciclo de acuerdo con el modo de funcionamiento descrito.

35

Tabla 3: Condiciones operativas de las diferentes secciones.

	WH (h <sup>-1</sup> )	WABT (°C)
HDM y HDT en lecho fijo		
R1	0,50	390
R2	0,40	390
HCK puenteable		
Rc	0,67	405
Total	0,17	394

La Tabla 4 a continuación muestra la comparación de los rendimientos y el consumo de hidrógeno obtenidos según el ejemplo no conforme y según el ejemplo según la invención.

Tabla 4: Comparación de rendimientos promedio obtenidos durante el ciclo.

	Ejemplo no conforme	Ejemplo conforme	
WABT promedio (°C)	390	394	
Conso H2	1,67	1,77	
Rendimientos			
H2S	3,94	3,94	
NH3	0,24	0,24	
C1-C4	1,61	1,86	
PI-350 °C	17,9	18,8	
350 °C-520 °C	40,2	42,1	
520 °C+	37,8	34,9	
Total	101,67	101,77	

Por lo tanto, de las Tablas 2, 3 y 4 se desprende que el proceso de acuerdo con la invención que incorpora una sección de hidrocraqueo con un reactor puenteable Rc, hace posible aumentar la WABT promedio del ciclo en +4 °C a WH general idéntica. La WABT es la temperatura promedio del lecho durante un ciclo.

De acuerdo con la Tabla 4, la ganancia obtenida en términos de WABT (+4 °C) se traduce en un aumento de los rendimientos de los cortes más recuperables: + 0,9 puntos en el corte [PI-350 °C] y + 1,9 puntos en el corte [350 °C-520 °C].

La WH es la relación del caudal volumétrico de carga al volumen de catalizador contenido en el reactor.

### REIVINDICACIONES

- 1. Un proceso continuo para tratar una carga hidrocarbonada que contiene al menos una fracción de hidrocarburos que tiene un contenido de azufre de al menos el 0,1% en peso, una temperatura de ebullición inicial de al menos 340 °C, y una temperatura de ebullición final de al menos 440 °C, que comprende las siguientes etapas:
- a) una etapa de hidrodesmetalización en presencia de la carga hidrocarbonada y de hidrógeno, y un catalizador de hidrodesmetalización, en donde al menos dos reactores permutables operan en las siguientes condiciones operativas:
- temperatura comprendida entre 350 °C y 430 °C,
- presión absoluta comprendida entre 11 MPa y 26 MPa, preferiblemente entre 14 MPa y 20 MPa,
- WH (definida como el caudal volumétrico de la carga dividido por el volumen total del catalizador), comprendida entre 0,1 h<sup>-1</sup> y 5 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 0,15 h<sup>-1</sup> y 3 h<sup>-1</sup>, y más preferiblemente entre 0, 2 h<sup>-1</sup> y 2 h<sup>-1</sup>,
  - b) una etapa de hidrotratamiento en lecho fijo que comprende al menos un reactor, en donde el efluente de la etapa a) se pone en contacto con al menos un catalizador de hidrotratamiento a una temperatura comprendida entre 350 °C y 430 °C, y bajo una presión absoluta comprendida entre 14 MPa y 20 MPa,
    - c) una etapa de hidrocraqueo en lecho fijo del efluente de la etapa b) en presencia de un catalizador de hidrocraqueo, en donde al menos un reactor puenteable, es decir, un reactor que se puede detener mediante la implementación de un "baipás" mientras los otros reactores de la unidad aún están en funcionamiento, se implementa en las siguientes condiciones de operación:
    - una temperatura comprendida entre 350 °C y 430 °C, deteniéndose el reactor tan pronto como la temperatura de dicho reactor puenteable esté entre 405 °C y 425 °C,
- 30 presión absoluta comprendida entre 14 MPa y 20 MPa,
  - d) una etapa de separación del efluente de la etapa de hidrocraqueo c) para obtener al menos una fracción gaseosa y al menos una fracción líquida pesada, enviándose dicha fracción líquida pesada a una destilación atmosférica que produce al menos un destilado atmosférico y un residuo atmosférico, donde dicho residuo atmosférico se envía total o parcialmente a la destilación al vacío produciendo un residuo de vacío, donde dichos residuos atmosféricos y de vacío se pueden enviar a un proceso de craqueo catalítico, o bien se pueden utilizar como fuel o como base de fuel.
  - 2. Proceso de tratamiento de una carga hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de hidrodesmetalización a) usa un catalizador de hidrodesmetalización que comprende del 0,5% al 10% en peso de níquel, preferiblemente del 1% al 5% en peso de níquel (expresado como óxido de níquel, NiO), y de, 1% a, 30% en peso de molibdeno, preferiblemente del 3% al 20% en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral.
- 3. Proceso de tratamiento de una carga hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de hidrotratamiento b) utiliza un catalizador que comprende del 0,5% al 10% en peso de níquel, preferiblemente del 1% al 5% en peso de níquel (expresado como óxido de níquel, NiO), y del 1% al 30% en peso de molibdeno, preferiblemente del 5% al 20% en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.
  - 4. Proceso de tratamiento de una carga hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de hidrocraqueo c) utiliza un catalizador que comprende del 0,5% al 10% en peso de níquel, preferiblemente del 1% al 5% en peso de níquel (expresado como óxido de níquel, NiO) y del 1% al 30% en peso de molibdeno, preferiblemente del 5% al 20% en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>) sobre un soporte mineral seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales.
  - 5. Proceso de tratamiento de una carga hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de separación d) comprende al menos una destilación atmosférica que permite obtener al menos una fracción de destilado atmosférico, y al menos una fracción de residuo atmosférico.
  - 6. Proceso de tratamiento de una carga hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de separación d) comprende al menos una destilación al vacío que permite obtener al menos una fracción de destilado al vacío, y al menos una fracción de residuo bajo vacío.

65

55

60

5

10

20

25

35

40

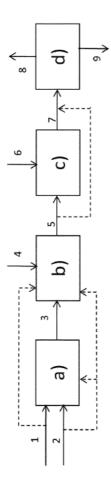


Figura 1

