

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 753**

51 Int. Cl.:

C10G 45/60	(2006.01)	B01J 23/745	(2006.01)
B01J 27/20	(2006.01)	B01J 21/18	(2006.01)
C10G 47/02	(2006.01)		
C10G 45/46	(2006.01)		
C10G 45/04	(2006.01)		
C10G 45/00	(2006.01)		
C10G 1/08	(2006.01)		
B01J 37/20	(2006.01)		
B01J 37/06	(2006.01)		
B01J 35/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2015 PCT/EP2015/053012**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121373**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015 E 15705010 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3104968**

54 Título: **Procedimiento para el hidrocrqueo de petróleo pesado y residuo de petróleo**

30 Prioridad:

12.02.2014 US 201461939019 P

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

18.10.2019

73 Titular/es:

**BP EUROPA SE (100.0%)
Überseeallee 1
20457 Hamburg , DE**

72 Inventor/es:

**SCHLEIFFER, ANDREAS y
YANG, HONG**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 727 753 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el hidrocrackeo de petróleo pesado y residuo de petróleo

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] Esta invención se refiere a procedimientos para el hidrocrackeo de petróleos pesados y residuos de petróleo tales como gasóleo de vacío, residuo atmosférico y residuo de vacío en sustancias que tienen moléculas más pequeñas de mayor utilidad.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] El hidroprocesamiento (que también puede denominarse hidrocrackeo, hidrotratamiento, hidroconversión, o craqueo/procesamiento/conversión/conversión/tratamiento de hidrogenación) de petróleos pesados y/o residuos de petróleo es un procedimiento conocido que se puede usar para formar materiales útiles a partir de componentes de petróleo crudo que tienen altos puntos de ebullición iniciales (es decir, típicamente más de aproximadamente 385 °C para el residuo atmosférico, más de aproximadamente 525 °C para el residuo de vacío y entre aproximadamente 350 °C y aproximadamente 525 °C para el gasóleo de vacío). Para hacer que las condiciones de hidroprocesamiento sean más viables económicamente, se pueden usar catalizadores metálicos para facilitar el hidroprocesamiento. Véanse, por ejemplo, los documentos US4770764, US 8372776 y US 20110017636. Sin embargo, dichos catalizadores metálicos son costosos y pueden ser propensos a la desactivación. Como alternativa, se pueden usar materiales carbonosos no metálicos (es decir, no metalizados) tal como coque de lignito, como aditivo en lugar de los catalizadores metálicos. Véase el documento US5064523. Dichos aditivos carbonosos, sin embargo, son típicamente muy ineficientes en el hidroprocesamiento de moléculas de hidrocarburos más grandes, incluidas moléculas tales como asfaltenos, lo que desafortunadamente conduce a petróleos pesados no convertidos y/o residuos de petróleo en el procedimiento, y el hidroprocesamiento incompleto (incluida la formación de coque). Para empeorar las cosas, los asfaltenos no procesados (y el coque) también pueden adherirse a las partículas de aditivos, impidiendo así su mayor utilidad en el procedimiento.

[0003] Los documentos US 5.358.634 y US 5.364.524 describen procedimientos para tratar petróleo pesado poniendo en contacto el aceite con hidrógeno en un reactor que contiene un catalizador de carbono activado que tiene un rango específico de valor alfa, diámetro de poro promedio y distribución de poros, para reducir el contenido de níquel y vanadio en la materia prima y para lograr la conversión del residuo de carbono para producir un aceite más ligero.

35

[0004] El documento US 3.617.505 se refiere a un procedimiento de hidrocrackeo en el que una solución madre de carga de hidrocarburo pesado que contiene asfalteno se pone en contacto con hidrógeno en presencia de coque oxidado selectivamente y/o coque tratado con amoníaco.

[0005] Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de un procedimiento para hidroprocesar petróleos pesados y residuos de petróleo tales como gasóleo de vacío, residuos atmosféricos y residuos de vacío en sustancias que tengan moléculas más pequeñas de mayor utilidad que ofrezcan simultáneamente los beneficios de coste de evitar catalizadores metálicos junto con un procedimiento de eficiencia mejorado, especialmente cuando se trata de hidrocrackeo de asfaltenos.

45

RESUMEN DE LA INVENCION

[0006] Sorprendentemente, los solicitantes han encontrado ahora que los problemas anteriores pueden abordarse proporcionando un procedimiento para el hidrocrackeo de petróleos pesados y/o residuos de petróleo, comprendiendo el procedimiento la etapa de: (a) poner en contacto con petróleos pesados y/o los residuos con un aditivo carbonoso no metalizado en presencia de un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de 250 °C a 600 °C, en el que el aditivo carbonoso no metalizado tiene un tamaño de poro promedio de al menos 2 nm; comprendiendo además el procedimiento las etapas de:

55 (i) poner en contacto un material carbonoso no metalizado con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de al menos 120 °C para formar un aditivo carbonoso no metalizado; antes de la etapa (a); y

(ii) poner en contacto el material carbonoso no metalizado o aditivo con un ácido antes de la etapa (a).

60 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0007] El procedimiento de la presente invención se refiere al hidroprocesamiento de petróleos pesados y/o residuos de petróleo. Dichos procedimientos son conocidos en la técnica y usualmente implican hacer reaccionar el petróleo pesado o el residuo de petróleo en presencia de hidrógeno a temperatura y presión elevadas. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención comprenden la etapa de poner en contacto los petróleos

pesados y/o los residuos de petróleo con un aditivo carbonoso no metalizado en presencia de un gas que contiene hidrógeno (es decir, como se usa en el presente documento, un gas que comprende hidrógeno molecular (H₂)) a una temperatura de 250 °C a 600 °C (preferiblemente a 500 °C). Como se usa en el presente documento, "petróleos pesados o residuos de petróleo" se refiere a crudos pesados y muy pesados, incluyendo, pero sin limitación, residuos, 5 carbones, betún, aceites de esquisto bituminoso, arenas de alquitrán y similares, y fracciones de los mismos. Por lo tanto, el petróleo pesado puede ser líquido, semisólido y/o sólido. Los ejemplos no limitantes de petróleos pesados que pueden someterse a hidroprocesamiento incluyen las arenas de alquitrán de Canadá, los residuos de vacío de las cuencas de Brasilia Santos y Campos, el Golfo Egipcio de Suez, Chad, el Zulia venezolano, Malasia e Indonesia Sumatra. Otros ejemplos de petróleos pesados y/o residuos de petróleo se describen en otra parte en el presente 10 documento y también incluyen, sin limitación, el fondo del barril y el residuo que queda de los procedimientos de refinería. Los ejemplos no limitativos particulares incluyen fondos de torres atmosféricas, que típicamente tienen un punto de ebullición de al menos aproximadamente 343 °C, fondos de torres de vacío, que típicamente tienen un punto de ebullición de al menos aproximadamente 524 °C, y chapapote residual y un residuo de vacío que pueden tener un punto de ebullición de aproximadamente 524 °C o más.

15 **[0008]** La mejora o el tratamiento de petróleos pesados o residuos de petróleo en presencia de hidrógeno generalmente se denomina en el presente documento "hidroprocesamiento". El hidroprocesamiento incluye cualquier procedimiento de este tipo, incluyendo, sin limitación hidrogenación, hidrot ratamiento, hidroconversión, hidro craqueo (incluido hidro craqueo selectivo), hidroisomerización, hidrod esparafinado, hidrod esaromatización, hidrod esulfuración, 20 hidrod esnitrogenación, hidrod esmetalización. De particular relevancia para la presente invención es cuando se considera que el hidroprocesamiento significa hidroconversión o hidro craqueo, es decir, el tratamiento de petróleos pesados y/o residuos de petróleo para reducir el peso molecular y/o el punto de ebullición y/o la concentración de asfaltenos en petróleos pesados y/o residuos de petróleo. En el presente procedimiento, se utiliza un material carbonoso no metalizado como un aditivo en el hidroprocesamiento.

25 **[0009]** Como se usa en el presente documento, el término "no metalizado" incluye materiales a los cuales no se les ha añadido (por ejemplo, cargado) metales del grupo VB (5) (por ejemplo, V, Nb, Ta), VIB (6) (por ejemplo, Cr, Mo, W) y VIII (8) (por ejemplo, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) de una fuente externa, tales como materiales a los que no se les ha añadido (por ejemplo, cargado) metales de transición de una fuente externa, o tales como materiales 30 a los que no se les ha añadido (por ejemplo, cargado) metales de una fuente externa. Como se usa en el presente documento, los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo que se procesan en la presente invención se pueden excluir de la referencia a una fuente externa, es decir, está dentro de la contemplación de la presente invención que el aditivo pueda volatilizar cualquiera de las categorías de metales anteriores de los petróleos pesados y/o residuos de petróleo, por ejemplo, in situ. De manera proporcional, según una definición de "no metalizado" como se usa en el 35 presente documento, mientras que el aditivo puede comprender materiales adicionales, incluyendo metales, el material carbonoso no metalizado puede no tener metal adicional añadido (por ejemplo, cargado). Por lo tanto, se entiende y se acepta que la materia prima carbonosa puede contener metal (por ejemplo, trazas de metales tales como hierro, níquel o vanadio) en su estado natural, en comparación con un pedazo de fruta que, si bien no se considera inherentemente metálico o metalizado, puede contener átomos de metal (por ejemplo, un plátano en su estado natural 40 no se considera comúnmente "metalizado", pero sin embargo, se considera que comprende potasio).

[0010] El aditivo carbonoso no metalizado utilizado según la invención puede estar en cualquier forma, por ejemplo, el aditivo puede comprender, o seleccionarse de uno o más del grupo que consiste en coques de antracita, coques de lignito, negros de humo, coques activados, coques de petróleo, polvo de horno, polvo de gasificación 45 Winkler de carbón, lodo rojo, polvos de filtros electrostáticos, polvos de ciclón y mezclas de los mismos, mientras que el material carbonoso no metalizado preferiblemente comprende, o es, un coque de lignito. Aunque esencialmente son intercambiables en el presente documento, especialmente con respecto a las características o propiedades de las dos especies, el término "aditivo" típicamente se refiere a la especie una vez preparada para su uso en un procedimiento según la presente invención, mientras que "material" típicamente se refiere a una sustancia de las cuales está 50 compuesto el aditivo (una vez preparado), o al aditivo antes de tal preparación para un procedimiento según la presente invención.

[0011] Según un primer aspecto de la presente invención, el aditivo carbonoso no metalizado tiene un tamaño de poro promedio de al menos 2 nm, preferiblemente al menos 2,25 nm, más preferiblemente al menos 2,5 nm, e 55 incluso más preferiblemente aún al menos 3 nm, por ejemplo, de 2 nm a 10 nm, preferiblemente de 2,25 nm a 8 nm, más preferiblemente de 2,5 nm a 6 nm, en incluso más preferiblemente de 3 nm a 5 nm. Como se usa en el presente documento, el término "tamaño de poro promedio" se refiere al radio interno promedio de los poros en los materiales carbonosos. Correspondientemente, "tamaño de poro" o "tamaños de poro" se refiere a un radio interno respectivamente, por ejemplo, como se mide para un poro determinado o un conjunto de poros. Sin desear quedar 60 limitados por la teoría, los solicitantes creen que adoptar los tamaños de poro anteriores facilita el acceso de asfaltenos y otros hidrocarburos grandes en el aditivo para promover el hidroprocesamiento de estas moléculas más grandes. Los intervalos también pueden estar limitados en el extremo superior porque un tamaño de poro demasiado grande puede reducir el área de superficie total y la resistencia física del aditivo, por lo tanto, potencialmente puede ser perjudicial para la eficacia del aditivo carbonoso no metalizado. Los tamaños de poro como se describen en el presente 65 documento pueden a su vez permitir el uso de condiciones más suaves para la etapa de hidroprocesamiento. Si bien

- las moléculas de hidrocarburos grandes, tales como asfaltenos, pueden romperse en condiciones graves, el uso de condiciones más graves también da como resultado una mayor prevalencia de moléculas pequeñas de hidrocarburos en el producto de hidroprocesamiento, lo cual es indeseable en dos aspectos. En primer lugar, las moléculas más pequeñas (por ejemplo, metano y etano) son indeseables en sí mismas porque carecen de valor en comparación con las moléculas de hidrocarburo más grandes (por ejemplo, octano y decano) debido a la menor densidad de energía, y en segundo lugar, la relación de hidrógeno con respecto a carbono es más alta para moléculas más pequeñas, lo que significa que se consume más hidrógeno durante el procedimiento de hidroprocesamiento, por lo que se desperdician y aumentan los costes asociados con el procedimiento.
- 10 **[0012]** Los tamaños de poros, incluyendo el tamaño de poro promedio (y el área superficial específica) del aditivo carbonoso no metalizado se pueden medir mediante el método bien establecido de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (ASTM D3663 (por ejemplo, versión 03, aprobada en 2008)), que evalúa el área superficial externa, el tamaño de poro y el área superficial en el interior de los poros de un material poroso a través de la isoterma de adsorción/desorción de múltiples capas de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (por ejemplo, -196 °C).
- 15 Como se usa en el presente documento, "volumen de poro total" es el volumen de poro total medido para el material determinado utilizando el método BET. El método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se utiliza para evaluar la distribución del tamaño de poro de las isotermas de desorción experimental. Como se usa en el presente documento, "volumen de poro acumulado" es el volumen de poro añadido para el material determinado utilizando el método BJH.
- 20 **[0013]** La presencia de poros más grandes en el aditivo carbonoso no metalizado se considera particularmente ventajosa. Sin desear quedar limitados por la teoría, los Solicitantes creen que aumentar la proporción de poros más grandes aumenta la capacidad del aditivo para procesar asfaltenos, ya que pueden entrar partículas aditivas en lugar de simplemente adherirse a la superficie donde las grandes moléculas de asfaltenos pueden bloquearse uno o más poros. Por consiguiente, y esto puede ser en combinación con cualquiera de los tamaños de poro promedio descritos anteriormente, la distribución del tamaño de poro puede extenderse ventajosamente hasta aproximadamente 50 nm o hasta aproximadamente 30 nm. De este modo, por ejemplo, la distribución del tamaño de poro puede extenderse ventajosamente a aproximadamente 40 nm, lo que significa que el valor más alto registrado de un tamaño de poro es de aproximadamente 40 nm (y correspondientemente para otros valores). Como alternativa, la distribución del tamaño de poro puede extenderse entre dos valores (es decir, la distribución del tamaño de poro puede tener un valor registrado más bajo y un valor registrado más alto). Los ejemplos no limitantes de dichas distribuciones del tamaño de poro ventajosas pueden ser aquellas que se extienden de aproximadamente 1,5 nm a aproximadamente 50 nm, o preferiblemente que se extienden de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 30 nm. Un aspecto ventajoso adicional de la distribución del tamaño de poro puede ser una mayor proporción de poros más grandes, tales como la presencia de poros con un tamaño de poro de al menos aproximadamente 5 nm, o al menos aproximadamente 8 nm, o al menos aproximadamente 10 nm. La distribución del tamaño de poro típicamente tiene al menos un modo, y ventajosamente tiene al menos dos modos (es decir, máximos en la distribución localizada en tamaños de poro particulares), por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más modos.
- 30 **[0014]** Otra forma de considerar la distribución del tamaño de los poros es a través de la proporción del volumen de poro en el material en su conjunto que surge de poros de ciertos tamaños. Algunos ejemplos según la presente invención incluyen aditivos carbonosos no metalizados en los que al menos el 80% del volumen de poro acumulado surge de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 2 nm, adicionalmente o como alternativa, aditivos carbonosos no metalizados en los que al menos el 50 % del volumen de poro acumulado surge de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 5 nm, adicionalmente o como alternativa, aditivos carbonosos no metalizados en los que al menos el 30 % del volumen de poro acumulado surge de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 10 nm, y adicionalmente o como alternativa, aditivos carbonosos no metalizados en los que al menos el 50 % del volumen de poro acumulado surge de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 10 nm, o cualquier combinación de los mismos, basándose en el volumen de poro acumulado medido por BJH (es decir, la suma del volumen de poro para todos los poros según lo determinado utilizando este procedimiento).
- 40 **[0015]** A modo de ejemplos no limitantes adicionales de distribuciones de tamaño de poro, al menos el 90 % del volumen de poro acumulativo puede surgir de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 2 nm, adicionalmente o como alternativa al menos el 75 % del volumen de poro acumulativo puede surgir de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 5 nm, adicionalmente o como alternativa, el 50 % del volumen de poro acumulativo puede surgir de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 10 nm, o cualquier combinación de los mismos.
- 50 **[0016]** Los diversos intervalos descritos anteriormente en relación con el tamaño de poro también pueden formar cualquier combinación aritméticamente sensible. Por lo tanto, para proporcionar un ejemplo no limitante de una de estas posibles combinaciones, un aditivo carbonoso no metalizado según la invención puede tener una distribución de tamaño de poro que se extiende hasta 30 nm, 30 % del volumen de poro acumulado que surge de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 10 nm y el 75% del volumen de poro acumulado que surge de poros que tienen un tamaño de poro de al menos 5 nm.
- 60 **[0017]** El aditivo carbonoso no metalizado como se usa en la presente invención puede tener ventajosamente
- 65

un volumen de poro total (medido según el método BET (ASTM D3663 (por ejemplo, versión 03, reprobado en 2008))) mayor que el del material carbonoso que forma el aditivo carbonoso no metalizado, es decir, mayor que el volumen de poro total cuando el material está en su forma natural. El volumen de poro total puede variar de 0,1 cm³/g a 5 cm³/g, preferiblemente de 0,2 cm³/g a 2 cm³/g, más preferiblemente de 0,3 cm³/g a 1,5 cm³/g, incluso más preferiblemente de 0,5 cm³/g a 1,25 cm³/g e incluso más preferiblemente aún de 0,7 cm³/g a 1 cm³/g. Sin desear quedar limitados por la teoría, los Solicitantes creen que dichos volúmenes de poro totales proporcionan más espacio para que las moléculas de hidrocarburo se difundan en el aditivo, por lo que mejoran aún más la eficacia.

[0018] Además, el aditivo carbonoso no metalizado puede tener ventajosamente un área superficial específica (medida según el método BET) mayor que la del material carbonoso que forma el aditivo carbonoso no metalizado, es decir, mayor que el área superficial específica cuando el material está en su forma natural. El área superficial específica puede variar de 100 m²/g a 3000 m²/g, preferiblemente de 200 m²/g a 1000 m²/g, más preferiblemente de 300 m²/g a 800 m²/g, incluso más preferiblemente de 350 m²/g a 700 m²/g, tal como de 400 m²/g a 650 m²/g. Sin desear quedar limitados por la teoría, dichas áreas superficiales específicas proporcionan una mayor disponibilidad de superficie de aditivo para promover el hidroprocesamiento de petróleos pesados y/o residuos de petróleo. Un área de superficie alta, particularmente en combinación con cualquiera de los aspectos de la distribución del tamaño de los poros descritos en el presente documento, también significa que se requiere menos aditivo para una eficiencia equivalente de hidroprocesamiento.

[0019] El aditivo carbonoso no metalizado utilizado en la presente invención es ventajosamente un polvo. Dentro de la presente invención, este polvo puede en principio tener cualquier tamaño de partícula. De forma deseable, el tamaño de partícula es de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 100 µm, preferiblemente de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 90 µm, más preferiblemente de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 80 µm, incluso más preferiblemente de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 70 µm e incluso más preferiblemente aún de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 60 µm.

[0020] Según se considera en la definición de "no metalizado" en el presente documento, el aditivo carbonoso no metalizado puede comprender inherentemente algo de metal. Sin desear quedar limitados por la teoría, los Solicitantes creen que algunos metales, en particular los metales de transición tal como el hierro, pueden mejorar el hidroprocesamiento al catalizar el craqueo de los hidrocarburos (ya sea directamente o actuando como precursores de catalizadores). Por consiguiente, el aditivo carbonoso no metalizado (especialmente el coque y más especialmente el coque de lignito) comprende así ventajosamente (por ejemplo, inherentemente) al menos 6000 ppm de metal, tal como de 6000 ppm a 100000 ppm, preferiblemente de 7000 ppm a 30000 ppm, más preferiblemente de 8000 ppm a 20000 ppm, incluso más preferiblemente de 9000 ppm a 15000 ppm e incluso más preferiblemente aún de 10000 ppm a 13000 ppm, todos en peso del aditivo carbonoso no metalizado. Preferiblemente, cualquiera de los intervalos anteriores se puede aplicar al aditivo carbonoso no metalizado basado solo en la cantidad de metales de transición presentes, más preferiblemente la cantidad de metales del grupo VB (5) (por ejemplo, V, Nb, Ta), VIB (6) (por ejemplo, Cr, Mo, W) y VIII (8) (por ejemplo, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), incluso más preferiblemente, la cantidad de metales del grupo VIII (8), e incluso más preferiblemente aún la cantidad de hierro presente en el aditivo carbonoso no metalizado, todos en peso del aditivo carbonoso no metalizado. Estos intervalos pueden aplicarse al aditivo carbonoso no metalizado sin que se añada (por ejemplo, se cargue) ningún metal de una fuente externa, por ejemplo, en el estado natural del material carbonoso no metalizado. Como alternativa, esto se puede lograr simplemente seleccionando el material que se utilizará para el aditivo carbonoso no metalizado. Cualquier volatilización de metales de los petróleos pesados y/o residuos de petróleo puede ser adicional a estos intervalos o los intervalos pueden describir el contenido de metal después de dicha volatilización. Los intervalos pueden describir ciertamente el aditivo en el momento en que se pone en contacto con los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo después de que se hayan producido las otras etapas del procedimiento de calentamiento en presencia de un gas que contiene oxígeno y el tratamiento con un ácido descrito en el presente documento. Sin desear limitarse por ninguna teoría, los Solicitantes creen que mientras el material combustible se elimina típicamente del aditivo carbonoso no metalizado al aplicar los aspectos de la presente invención como se describe en el presente documento, el metal no, y por lo tanto la proporción de especies potencialmente catalíticas en el aditivo se aumenta, promoviendo de este modo una mayor eficiencia del procedimiento.

[0021] Según la presente invención, el procedimiento para el hidroprocesamiento de petróleos pesados y/o residuos de petróleo comprende las etapas de: poner en contacto un material carbonoso no metalizado con un gas que contiene oxígeno (es decir, un gas que comprende oxígeno molecular (O₂) a una temperatura de al menos 120 °C para formar un aditivo carbonoso no metalizado; (por ejemplo, uno con un tamaño de poro promedio según la presente invención), antes o después de poner en contacto el aditivo/material carbonoso no metalizado con un ácido; seguido de poner en contacto los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo con el aditivo carbonoso no metalizado en presencia de un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de 250 °C a 600 °C, a una presión parcial de hidrógeno de al menos aproximadamente 100 barg. Aunque la presión máxima depende prácticamente del equipo utilizado, la presión parcial de hidrógeno puede ser de hasta aproximadamente 500 barg, hasta aproximadamente 400 barg o hasta aproximadamente 300 barg, por ejemplo, de aproximadamente 100 barg a aproximadamente 500 barg, de aproximadamente 150 barg a aproximadamente 400 barg o de aproximadamente 200 barg a aproximadamente 300 barg. Cabe apreciar que se puede haber utilizado un procedimiento de calentamiento distinto para formar el material

carbonoso no metalizado (es decir, un aditivo potencial en una forma no tratada según la presente invención). Un ejemplo no limitativo de esto es que el calentamiento puede usarse para formar un coque (un material carbonoso no metalizado), pero después, según la presente invención, se puede utilizar una etapa de calentamiento adicional para convertir ese coque en un aditivo carbonoso no metalizado según la invención. Por lo tanto, una etapa de calentamiento dentro de la presente invención (por ejemplo, para formar el aditivo carbonoso no metalizado) puede verse como separada de cualquier calentamiento utilizado para formar el material carbonoso no metalizado (por ejemplo, separada por una etapa de enfriamiento, tal como una etapa de enfriamiento del material carbonoso no metalizado a temperatura ambiente). A modo de otro ejemplo no limitativo, una etapa de calentamiento puede situarse junto con la etapa de hidroprocesamiento (por ejemplo, en el mismo sitio de trabajo).

[0022] Se puede encontrar que, en su estado natural, el tamaño de poro promedio de un material carbonoso no metalizado (por ejemplo, coque de lignito) no solo es inferior a aproximadamente 2 nm, sino que también está acompañado por una distribución estrecha del tamaño de poro, tal como una distribución del tamaño de poro con pocos poros más grandes. Los Solicitantes han encontrado ahora que calentar el material carbonoso no metalizado en presencia de un gas que contiene oxígeno (en el presente documento, "oxidación caliente") aumenta el tamaño de poro promedio y amplía la distribución del tamaño de poro, proporcionando los beneficios de la presente invención. Ventajosamente, el calentamiento es a una temperatura por encima de 120°C, preferiblemente 200°C a 600°C, más preferiblemente de 250°C a 450°C, incluso más preferiblemente de 300°C a 400°C e incluso más preferiblemente aún de 330°C a 370°C, y la duración del calentamiento en presencia de un gas que contiene oxígeno es de al menos 1 hora, preferiblemente al menos 2 horas, más preferiblemente al menos 3 horas e incluso más preferiblemente al menos 4 horas, por ejemplo, de 1 hora a 24 horas, de 2 horas a 12 horas, de 3 horas a 10 horas o de 4 horas a 5 horas. Como alternativa, la etapa del procedimiento de calentar el material carbonoso no metalizado en presencia de un gas que contiene oxígeno puede ser continua. El gas que contiene oxígeno puede ser ventajosamente oxígeno, una mezcla de nitrógeno-oxígeno o aire, y es preferiblemente aire. Se debe tener en cuenta que se puede usar cualquier combinación de intervalo de temperatura, duración e identidad del gas que contiene oxígeno y se pretende que se incluya en la presente descripción. Sin desear limitarse por ninguna teoría, los Solicitantes entienden que la oxidación caliente según la descripción anterior facilita la eliminación de material combustible y/o cenizas del interior de los poros del material carbonoso no metalizado, aumentando de este modo el tamaño de poro promedio y aumentando la disponibilidad de metales traza (por ejemplo, hierro) que puede catalizar (ya sea directamente o a través del funcionamiento como un precatalizador) la etapa de hidroprocesamiento.

[0023] Según algunas realizaciones deseables, la presión del gas que contiene oxígeno durante la oxidación caliente puede en principio ser de cualquier nivel adecuado, siempre que esté presente algún gas que contenga oxígeno. Ejemplos no limitantes de las presiones del gas que contiene oxígeno que pueden usarse incluyen de -999 mbarg a 20 barg, de -500 mbarg a 10 barg, de -250 mbarg a 5 barg, de -200 mbarg a 2 barg, de -150 mbarg a 1 barg o de -100 mbarg a 500 mbarg. Por lo tanto, se puede usar presión ambiental (aproximadamente 0 barg). Como alternativa, las presiones descritas anteriormente pueden ser presiones parciales del oxígeno (O₂) presente en el gas que contiene oxígeno.

[0024] Según la invención, el material carbonoso no metalizado se trata con ácido, es decir, el procedimiento comprende una etapa de poner en contacto el material/aditivo carbonoso no metalizado con un ácido (en el presente documento "tratamiento con ácido"), además de la oxidación caliente. Sin desear limitarse por la teoría, los Solicitantes creen que el tratamiento con ácido como se describe anteriormente puede eliminar adicionalmente la ceniza, el grafito cristalino y el material inorgánico no metálico de los poros del material carbonoso no metalizado, y también puede eliminar los metales básicos (tales como elementos del grupo 1 y 2, por ejemplo, Na, K, Ca, Mg), lo que aumenta aún más la disponibilidad de metales potencialmente catalíticos (por ejemplo, metales de transición tal como hierro) dentro de la etapa de hidroprocesamiento. Por lo tanto, el contenido de ceniza no puede ser de más (o menos) del 20%, preferiblemente no más (o menos) del 15%, más preferiblemente no más (o menos) del 10% e incluso más preferiblemente no más (o menos) del 5% en peso del aditivo carbonoso no metalizado. Un beneficio adicional que puede surgir puede ser que el aditivo se suaviza con el tratamiento con ácido, lo que reduce la erosión en el equipo de procesamiento (tal como el reactor de hidroprocesamiento) que puede ocurrir como resultado del uso de un aditivo carbonoso.

[0025] Puede producirse una etapa de tratamiento con ácido antes o después de la oxidación caliente descrita en el presente documento, pero es preferible antes de la oxidación caliente, ya que esto permite que la oxidación caliente elimine adicionalmente cualquier humedad residual (es decir, secado del aditivo carbonoso no metalizado) del tratamiento con ácido al mismo tiempo que aumenta el tamaño de poro.

[0026] En principio, se puede usar cualquier ácido para la etapa de tratamiento con ácido. Los ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido tungstíco, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos, así como ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ácido usado para la etapa de tratamiento con ácido comprende, o es, un ácido inorgánico, más preferiblemente el ácido comprende, o se selecciona de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos e incluso más preferiblemente el ácido comprende, o es, ácido nítrico. Típicamente, el ácido se proporcionará al tratamiento con ácido como una

solución acuosa. La concentración del ácido en tal solución puede ser, en principio, cualquier valor. Por ejemplo, el ácido puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 99% en peso de la solución, preferiblemente de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 95%, más preferiblemente de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 90%, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 70%, incluso más preferiblemente aún de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 50% y todavía más preferiblemente de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 35%, todos en peso de la solución.

[0027] El tratamiento con ácido también puede calentarse (por ejemplo, una etapa caliente), por ejemplo, el tratamiento con ácido puede tener lugar a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 99°C, preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 95°C, más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 88°C e incluso más preferiblemente aún de aproximadamente 70°C a aproximadamente 85°C o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C. Ventajosamente, un tratamiento con ácido también puede agitarse, por ejemplo, removiendo.

[0028] Después de la etapa de tratamiento con ácido, puede ser deseable aclarar el aditivo carbonoso no metalizado para eliminar cualquier exceso de ácido que pueda estar presente. Por ejemplo, el aditivo carbonoso no metalizado se puede aclarar con agua (preferiblemente agua desionizada), por ejemplo, hasta que el pH del agua de aclarado (es decir, la muestra de agua después de utilizarse para aclarar el aditivo) sea estable.

[0029] Una etapa de secado adicional también puede seguir a un tratamiento con ácido del aditivo carbonoso no metalizado que puede ser, por ejemplo, calentar el aditivo carbonoso no metalizado a una temperatura de al menos aproximadamente 40°C durante un periodo de al menos aproximadamente 2 horas. Preferiblemente, la etapa de secado opcional puede realizarse a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas.

[0030] También puede ser deseable gestionar la densidad del aditivo carbonoso no metalizado para mejorar su movilidad dentro de la etapa de hidroprocesamiento (es decir, movilidad físicamente dentro de un reactor de hidroprocesamiento, en oposición a una tendencia a asentarse) para mejorar la eficiencia global del procedimiento. En particular, y sin desear limitarse a ninguna teoría, los Solicitantes entienden que la eliminación de cenizas por calor y/o tratamiento con ácido puede disminuir la densidad del aditivo carbonoso no metalizado y, por lo tanto, promover la eficiencia general del procedimiento. Por consiguiente, la verdadera densidad del aditivo puede ser ventajosamente de aproximadamente 1 g/cm³ a aproximadamente 3 g/cm³, preferiblemente de aproximadamente 1,7 g/cm³ a aproximadamente 2 g/cm³. La densidad real se puede medir por absorción de He, tal como según la norma ASTM D2638 (por ejemplo, versión 10; ASTM D2638 - 10).

[0031] Los presentes procedimientos comprenden una etapa de poner en contacto los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo con un aditivo carbonoso no metalizado en presencia de un gas que contiene hidrógeno, es decir, la etapa de hidroprocesamiento, por ejemplo, la etapa de hidrocrackeo. Esta etapa de hidroprocesamiento se realiza a una temperatura de 250°C a 600°C, o típicamente 500°C, preferiblemente de 400°C a 490°C, más preferiblemente de 425°C a 485°C, incluso más preferiblemente de 440°C a 480°C e incluso más preferiblemente aún de 450°C a 475°C. También es una práctica habitual utilizar una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 50 barg a aproximadamente 300 barg, preferiblemente de aproximadamente 100 barg a aproximadamente 250 barg.

[0032] El aditivo carbonoso no metalizado puede estar presente en la etapa de hidroprocesamiento en una cantidad de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 25% en peso de todos los materiales sólidos y líquidos presentes en la etapa de hidroprocesamiento (por ejemplo, sin incluir ningún gas presente). Ventajosamente, el aditivo carbonoso no metalizado puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 15%, preferiblemente de aproximadamente el 0,8% a aproximadamente el 10% e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 5%, en peso de los materiales sólidos/líquidos presentes en la etapa de hidroprocesamiento.

[0033] Se pueden añadir otros aditivos y/o catalizadores además del aditivo carbonoso no metalizado según la presente invención. Dichos aditivos y/o catalizadores pueden ser cualesquiera conocidos en la técnica, por ejemplo catalizadores metálicos. Según algunas realizaciones de licuefacción de carbón, por ejemplo, se puede usar un precursor de catalizador para impregnar carbón molido a una tasa de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 5% en peso de metal con respecto a carbón (sobre una base seca, libre de cenizas o "daf"). Después de la impregnación, el catalizador se forma entonces mediante sulfuración in situ. En algunas realizaciones, la sulfuración in situ se realiza mezclando azufre elemental con el carbón impregnado con catalizador y un solvente o diluyente (por ejemplo, petróleo o petróleos del procedimiento de tipo FCC, petróleo o petróleos de craqueo del ciclo catalítico ligero (LCCO), petróleo o petróleos decantados (DCO)), en una relación de disolvente con respecto a carbón que varía de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 5:1 o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3:1

[0034] La etapa de hidroprocesamiento puede comprender, o ser, una pluralidad de etapas de hidroprocesamiento individuales (es decir, 2 o más etapas, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más etapas) que pueden ser idénticas, o al menos una de las cuales puede diferir en una o más formas de al menos otra.

65

- [0035]** La etapa o etapas de hidroprocesamiento pueden ser, en principio, cualquiera de las conocidas en la técnica y no están limitadas de ninguna manera a enfoques o equipos particulares. Por lo tanto, el hidroprocesamiento puede ser continuo, en modo discontinuo o combinaciones de los mismos (por ejemplo, en el caso de una pluralidad de etapas de hidroprocesamiento, puede haber una o más etapas continuas y otras que operan en modo discontinuo).
- 5 De manera similar, una o más etapas de hidroprocesamiento se pueden llevar a cabo en un tanque de mezcla y otras en un reactor de lecho fluido o un reactor de lecho de suspensión. Los reactores de una sola etapa o de múltiples etapas también pueden usarse para crear combinaciones de procedimientos de hidroprocesamiento y tipos de reactores. En algunas realizaciones, un procedimiento por lotes que implica un reactor para múltiples etapas puede llevarse a cabo con las etapas realizadas en secuencia después de completar la etapa anterior, o múltiples reactores
- 10 pueden estar en serie y cada etapa se lleva a cabo en un reactor separado. Los procedimientos continuos no limitativos según la invención incluyen procedimientos continuos en los que la corriente de producto de un reactor alimenta la siguiente etapa del procedimiento, ya sea un reactor adicional, una etapa alternativa (por ejemplo, destilación o condensación), o la eliminación (por ejemplo, como flujo de producto o flujo de residuos).
- 15 **[0036]** Cualquier aparato adecuado conocido en la técnica se puede usar para los presentes procedimientos. Por ejemplo, el aparato puede ser un reactor de lecho de bombeo, un reactor de tanque de mezcla, un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho en suspensión o combinaciones de los mismos, incluyendo variantes de reactor de tanque agitado continuamente de cualquiera de los anteriores. La agitación (que puede ser antes, durante y/o después del hidroprocesamiento) se puede lograr por cualquier medio adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un
- 20 mezclador estático en línea (por ejemplo, utilizando una pluralidad de deflectores internos u otros elementos de agitación), un mezclador dinámico de alto cizallamiento (por ejemplo, un recipiente con una hélice para una mezcla altamente turbulenta y de alto cizallamiento), o cualquier combinación de los anteriores, para obtener condiciones de mezcla turbulenta. En algunas realizaciones ventajosas, es deseable una mezcla de alto cizallamiento para evitar que la mezcla se asiente o se espese. Por consiguiente, puede ser deseable obtener condiciones de mezcla para un flujo
- 25 con un número de Reynolds de al menos aproximadamente 2000. En algunas realizaciones, la mezcla es continua en un modo de alto cizallamiento (por ejemplo, de aproximadamente 100 RPM a aproximadamente 1600 RPM) y puede durar de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 24 horas con el objetivo de obtener una suspensión homogénea. La mezcla también puede ser suficiente para un número de Reynolds de al menos aproximadamente 3000, o de aproximadamente 3100 a aproximadamente 7200.
- 30 **[0037]** Cualquier mezcla puede producirse en una atmósfera inerte, que puede ser, a modo de ejemplo no limitativo: nitrógeno, gas de refinería, cualquier otro gas que tenga poco o nada de oxígeno, y cualquier mezcla de los mismos. La mezcla también se puede realizar a una presión de gas que contiene hidrógeno. Puede ser ventajoso añadir un tensioactivo a los petróleos pesados y/o residuos de petróleo (con o sin el aditivo carbonoso no metalizado)
- 35 para mejorar la procesabilidad, o para someter una mezcla de aditivo carbonoso no metalizado y petróleo pesado y o residuo de petróleo a la radiación de activación, por ejemplo, la mezcla puede someterse a ultrasonido de alta intensidad o radiación electromagnética para reducir el tamaño de partícula del aditivo carbonoso no metalizado in situ.
- 40 **[0038]** El residuo de petróleo pesado y/o aceite (con o sin el aditivo carbonoso no metalizado) puede comprender agua (por ejemplo, agua libre) que se puede eliminar para evitar que ocupe espacio en un reactor de hidroprocesamiento. Por ejemplo, el petróleo pesado y/o el residuo de petróleo (con o sin el aditivo carbonoso no metalizado) se pueden pasar a un separador de alta presión para eliminar el agua antes del hidroprocesamiento. Adicionalmente o como alternativa, el petróleo pesado y/o el residuo de petróleo (con o sin el aditivo carbonoso no
- 45 metalizado) se pueden precondicionar con hidrógeno antes del hidroprocesamiento. La presencia de agua libre puede ser particularmente indeseable ya que esto puede conducir a la formación de espuma en el reactor, lo que reduce entonces el tiempo durante el cual se puede ejecutar un procedimiento de manera continua.
- [0039]** El aditivo carbonoso no metalizado es útil para el hidroprocesamiento de materias primas carbonosas
- 50 que incluyen, sin limitación, gasóleos atmosféricos, gasóleos de vacío (VGO), residuos atmosféricos, residuos de vacío, aceites desasfaltados, olefinas, aceites derivados de arenas alquitranadas o betún, aceites derivados del carbón, petróleos crudos (por ejemplo, petróleos crudos pesados), aceites sintéticos de los procedimientos de Fischer-Tropsch, y aceites derivados de desechos de aceite reciclados y polímeros. El aditivo carbonoso no metalizado es útil para, pero sin limitación, procedimientos de actualización de la hidrogenación tales como hidrocrackeo térmico,
- 55 hidrottratamiento, hidrodeshulfuración, hidrodeshnitrificación e hidrodeshmetalización. En algunas realizaciones adicionales, el aditivo carbonoso no metalizado se puede usar para tratar previamente un material carbonoso y/o para licuar un material carbonoso tal como carbón o mezclas de carbón con cualquier otra materia prima mencionada anteriormente.
- 60 **[0040]** El aditivo carbonoso no metalizado se puede usar para tratar una pluralidad de alimentaciones en condiciones de reacción de amplio rango, tales como temperaturas de 250°C a 500°C, presiones de hidrógeno de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 barg o bara (72 a 4351 psi o 0,5 a 30 MPa), velocidades espaciales horarias líquidas de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 h⁻¹ y velocidades de gas de tratamiento con hidrógeno de aproximadamente 35,6 a aproximadamente 2670 m³/m³ (200 a 15000 SCF/B).
- 65

[0041] En algunas realizaciones, la presión de hidroprocesamiento varía de aproximadamente 10 MPa (1.450 psi) a aproximadamente 25 MPa (3.625 psi), de aproximadamente 15 MPa (2.175 psi) a aproximadamente 20 MPa (2.900 psi), menos de 22 MPa (3.190 psi), o más de 14 MPa (2.030 psi). La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de la alimentación variará generalmente de aproximadamente 0,05 h⁻¹ a aproximadamente 30 h⁻¹, de aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 25 h⁻¹, de aproximadamente 1 h⁻¹ a aproximadamente 20 h⁻¹, de aproximadamente 1,5 h⁻¹ a aproximadamente 15 h⁻¹, o de aproximadamente 2 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹. En algunas realizaciones, la LHSV es al menos aproximadamente 5 h⁻¹, al menos aproximadamente 11 h⁻¹, al menos aproximadamente 15 h⁻¹, o al menos aproximadamente 20 h⁻¹. En algunas realizaciones, la LHSV varía de aproximadamente 0,25 h⁻¹ a aproximadamente 0,9 h⁻¹. Además, en algunas realizaciones, la LHSV varía de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 3 h⁻¹. La temperatura de hidroprocesamiento puede variar de 410°C (770°F) a 600°C (1112°F), adicionalmente o como alternativa, menos de 462°C (900°F) y/o más de 425°C (797°F). El hidroprocesamiento se puede practicar en una o más zonas de reacción y se puede practicar en un modo de flujo a contracorriente o en modo de flujo en paralelo. Por modo de flujo a contracorriente se entiende un procedimiento en el que la corriente de alimentación fluye a contracorriente con respecto al flujo de gas de tratamiento que contiene hidrógeno. Por modo de flujo en paralelo se entiende un procedimiento en el que la corriente de alimentación fluye en paralelo con el flujo de gas de tratamiento que contiene hidrógeno. El hidroprocesamiento también puede incluir procedimientos de hidrotatamiento de lodos y de lechos bombeados para la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno y la hidrogenación de moléculas aromáticas presentes en combustibles fósiles ligeros, tales como destilados intermedios de petróleo, por ejemplo, hidrotatamiento de un petróleo pesado que emplea un aditivo carbonoso no metalizado en circulación.

[0042] Las alimentaciones (es decir, petróleos pesados y/o residuos de petróleo) para su uso en procedimientos de hidroprocesamiento según la invención pueden incluir, pero no necesariamente limitarse a, materias primas de petróleo y químicas tales como olefinas, crudos reducidos, hidrocraqueados, refinados, petróleos hidrotatados, gasóleos atmosféricos y de vacío, gasóleos de coque, residuos atmosféricos y de vacío, petróleos desasfaltados, petróleos desparafinados, ceras sueltas, ceras Fischer-Tropsch y mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos van desde las fracciones de destilación relativamente ligeras hasta las soluciones madre de alto punto de ebullición, tales como petróleo crudo entero, crudos reducidos, residuos de torre de vacío, residuos desasfaltados de propano, base lubricante pesada, petróleos cíclicos, fondos de las torres de craqueo catalítico de fluidos (FCC), gasóleos que incluyen gasóleos de coque y gasóleos de vacío, residuos desasfaltados y otros petróleos pesados. En una realización, la materia prima es una materia prima C10+. En otra realización, la materia prima se selecciona de las soluciones madre de destilados, tales como gasóleos, querosenos, combustibles para reactores, soluciones madre de aceites lubricantes con ebullición a más de 230 °C, aceites de calefacción, soluciones madre de hidrotatamiento, soluciones madre de aceites lubricantes extraídos con furfural y otras fracciones de destilados cuyas propiedades de punto de vertido y de viscosidad deben mantenerse dentro de ciertos límites de especificación. El aditivo carbonoso no metalizado se puede añadir directamente a la alimentación antes/durante el hidroprocesamiento o se puede mezclar primero en un disolvente o diluyente (por ejemplo, una fracción de petróleo, petróleo o petróleos de procedimiento de tipo FCC, petróleo o petróleos de craqueo de ciclo catalítico ligero (LCCO), petróleo o petróleos decantados (DCO)).

[0043] En algunas realizaciones, los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo pueden contener una cantidad sustancial de compuestos que contienen nitrógeno, por ejemplo, al menos aproximadamente 10 ppm de nitrógeno en peso, particularmente en forma de compuestos orgánicos de nitrógeno. Los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo también pueden tener un contenido significativo de azufre, por ejemplo, que varía de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente al 3% en peso, o superior. En algunas realizaciones, los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo forman una alimentación derivada de los petróleos crudos, de esquisto y de arenas bituminosas, así como las alimentaciones sintéticas, tales como las derivadas de los procedimientos de Fischer-Tropsch, por ejemplo, que tienen puntos de ebullición iniciales superiores a aproximadamente 315°C o más. Los ejemplos no limitativos específicos incluyen crudos reducidos, hidrocraqueados, refinados, petróleos hidrotatados, gasóleos atmosféricos, gasóleos de vacío, gasóleos de coque, residuos atmosféricos y de vacío, petróleos desasfaltados, ceras sueltas y ceras de Fischer-Tropsch, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la materia prima es una mezcla de gasóleo de una destilación de coque y de vacío de los crudos convencionales, derivados de torres de destilación (atmosféricos y de vacío), hidrocraqueadores, hidrotatadores y unidades de extracción con disolventes, y puede tener un contenido de cera de hasta aproximadamente el 50% o más. Además, en algunas realizaciones, los petróleos pesados y/o los residuos de petróleo pueden incluir destilados intermedios de combustibles fósiles, tales como aceites de craqueo de ciclo catalítico ligero (LCCO); destilados derivados del petróleo, carbón, betún, arenas bituminosas o esquisto; petróleos de ciclo de craqueo catalítico pesado (HCCO), gasóleo de coque, petróleos derivados de desechos y polímeros de petróleo reciclado, gasóleos de vacío (VGO) y residuos más pesados, que por ejemplo, pueden contener varios porcentajes (tales como hasta aproximadamente el 15%, de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 13%, de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 10%, de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 8% o de aproximadamente el 6% a aproximadamente el 7%) de compuestos aromáticos anulares 3+, particularmente moléculas asfálticas grandes.

Ejemplos

65 Ejemplo comparativo A

[0044] Se seleccionó coque de lignito en polvo (tal como el disponible en RWE como "coque de lignito pulverizado potenciado por reactividad") que tiene un tamaño de partícula promedio <50 µm como ejemplo comparativo y el material de partida para el ejemplo de referencia 1 y el Ejemplo de la invención 2 a continuación.

5 Ejemplo de referencia 1

[0045] Se secaron 10 g de coque de lignito en polvo (tamaño de partícula promedio <50 µm) a una temperatura de 110°C durante 12 horas

10 antes de tratarse térmicamente en un horno de mufla a una temperatura de 350°C durante 4 horas bajo el flujo de aire.

Ejemplo de la invención 2

15 **[0046]** Se trataron con ácido 20 g de coque de lignito en polvo (tamaño de partícula promedio <50 µm) en una solución de 100 ml de agua desionizada y 80 ml de ácido nítrico al 70% en peso agitando a una temperatura de 80°C durante un periodo de 6 horas. El sólido se separó y se lavó con agua desionizada hasta que el pH del agua de aclarado (muestreado después del enjuague) fue estable. El sólido lavado se dejó durante la noche y después se secó durante 12 horas a 110°C antes de tratarse térmicamente a 350°C durante 4 horas bajo el flujo de aire.

20 **[0047]** Cada uno de los tres ejemplos se sometió a medidas de área de superficie, tamaño de poro y volumen de poros según el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (ASTM D3663) mencionado anteriormente, produciendo los siguientes resultados:

Ejemplo	Tamaño de poro promedio (nm)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro total
A	1,87	292,5	0,28
1	3,16	471,5	0,76
2	6,1	405	1,1

25 **[0048]** El análisis de la distribución de tamaño de poro de los ejemplos, basado en el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), produjo los siguientes resultados:

Ejemplo	Porcentaje de volumen de poros acumulado que surge de los poros		
	Con tamaño de poro promedio de al menos 2 nm	Con tamaño de poro promedio de al menos 5 nm	Con tamaño de poro promedio de al menos 10 nm
A	56,7	37,8	23,9
1	81,3	58,2	31,3
2	90,1	77,3	52,6

30 **[0049]** Se usó un residuo de vacío que tiene las propiedades detalladas en la tabla a continuación para probar los ejemplos proporcionados anteriormente:

Propiedades del residuo de vacío	Unidad	Valor
Gravedad API	g/ml	6,82
Composición elemental	% en peso	
C		84,08
H		10,49
N		0,48
O		0,29
S		4,5
Asfalteno	% en peso	17,1

Residuo de microcarbono	% en peso	22,5
SIMIDIST		
538 °C+	% en peso	90

Ejemplo comparativo B

- [0050]** Se añadieron primero 50 ± 0,1 g de residuo de vacío a un autoclave de 300 ml, y después se añadieron al residuo 1,2 g del coque de lignito original sin tratar (ejemplo A). El autoclave se presurizó con hidrógeno puro a 123,14 barg (1786 psig) a temperatura ambiente, después la temperatura se aumentó primero a 120°C, donde se mantuvo en agitación durante 30 minutos para dispersar el aditivo. Después, la temperatura se elevó a 432°C (810°F) y se mantuvo así durante 2 horas en agitación. Se determinó que el grado de conversión (525°C+) resultante de estas condiciones (a través de la destilación simulada a alta temperatura mediante cromatografía de gases) era del 75-80%.
- El reactor se enfrió después a temperatura ambiente. Después de la eliminación de una parte alícuota más pequeña de la muestra para el análisis de destilación simulado, el contenido del reactor que incluye líquido y sólidos se recogió lavando con tolueno. La mezcla se filtró a través de un filtro de Teflon de 0,45 µm a temperatura ambiente. La torta sólida se colocó en 300 ml de tolueno y la mezcla se sometió a sonicación en un baño de ultrasonificación durante 45 minutos para eliminar cualquier material soluble en tolueno que quedara en el sólido. La mezcla de tolueno y sólido se filtró de nuevo después. El coque recogido del papel de filtro se secó bajo un flujo de N₂ a 120°C durante al menos 3 horas y la masa se midió para obtener el rendimiento final del coque.

Ejemplo de referencia 3

- [0051]** Se utilizó el mismo procedimiento que el ejemplo comparativo B en el Ejemplo de referencia 3. Sin embargo, el coque de lignito tratado como se describe en el ejemplo de referencia 1 se utilizó como aditivo en lugar del coque de lignito no tratado del ejemplo comparativo A.

Ejemplo de la invención 4

- [0052]** Se usó el mismo procedimiento que el ejemplo comparativo B en el Ejemplo de la invención 4. Sin embargo, el coque de lignito tratado como se describe en el ejemplo de la invención 2 se utilizó como aditivo en lugar del coque de lignito no tratado del Ejemplo comparativo A.
- [0053]** Los resultados del ejemplo comparativo B y los ejemplos inventivos 3 y 4 se proporcionan en la tabla a continuación.

Ejemplo	Aditivo utilizado	Rendimiento del coque (% en peso)
B	A	5,64
3	1	3,18
4	2	2,17

- [0054]** Se demuestra claramente que los aditivos de coque de lignito tratados del ejemplo de referencia 3 y del ejemplo de la invención 4 proporcionan una ventaja significativa a los procedimientos al reducir el rendimiento de coque en comparación con el ejemplo comparativo B.

- [0055]** Las dimensiones y valores descritos en el presente documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de estas dimensiones pretende referirse tanto al valor mencionado como a un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".

- [0056]** La mención de cualquier documento no es una admisión de que sea técnica anterior con respecto a cualquier invención descrita o reivindicada en el presente documento o de que en solitario, o en cualquier combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseñe, sugiera o describa cualquier invención de este tipo.

- [0057]** Si bien se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, sería obvio para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversos otros cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Por lo tanto, se pretende cubrir en las reivindicaciones adjuntas todos los cambios y modificaciones que están dentro del alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el hidroprocesamiento de petróleos pesados y/o residuos de petróleo,
5 comprendiendo el procedimiento la etapa de:
- (a) poner en contacto los petróleos pesados y/o los residuos de aceite con un aditivo carbonoso no
metalizado en presencia de un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de 250 °C a 600 °C;
- 10 en el que el aditivo carbonoso no metalizado tiene un tamaño de poro promedio de al menos 2 nm, comprendiendo el
procedimiento además las etapas de:
- (i) poner en contacto un material carbonoso no metalizado con un gas que contiene oxígeno a una
temperatura de al menos 120 °C para formar un aditivo carbonoso no metalizado antes de la etapa (a); y
15
- (ii) poner en contacto el material carbonoso no metalizado o aditivo con un ácido antes de la etapa (a).
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aditivo carbonoso no metalizado tiene un
tamaño de poro medio de 2 nm a 10 nm, preferiblemente de 2,25 nm a 8 nm, más preferiblemente de 2,5 nm a 6 nm
20 y aún más preferiblemente de 3 nm a 5 nm.
3. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el aditivo carbonoso no metalizado
se selecciona de la lista que consiste en: coques de antracita, coques de lignito, negros de humo, coques activados,
coques de petróleo, polvos de horno, polvos de gasificación Winkler de carbón, lodo rojo, polvos de filtro electrostático
25 y polvo de ciclón, preferiblemente en el que el aditivo carbonoso no metalizado es un coque de lignito.
4. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el aditivo carbonoso no metalizado
comprende uno o más metales en una cantidad combinada de al menos 6000 ppm, preferiblemente de 6000 ppm a
100000 ppm, más preferiblemente de 7000 ppm a 30000 ppm, incluso más preferiblemente de 8000 ppm a 20000
30 ppm, incluso más preferiblemente aún de 9000 ppm a 15000 ppm y todavía más preferiblemente aún de 10000 ppm
a 13000 ppm, en peso del aditivo carbonoso no metalizado.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el uno o más metales se seleccionan de metales
del grupo VB (5), VIB (6) y VIII (8), preferiblemente de metales del grupo VIII (8), y más preferiblemente si el metal es
35 hierro.
6. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el aditivo carbonoso no metalizado
comprende al menos dos modos en la distribución del tamaño de poro.
- 40 7. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos el 80 %, preferiblemente
al menos el 90 %, del volumen de poro acumulativo del aditivo carbonoso no metalizado surge de poros que tienen un
tamaño de poro de al menos 2 nm.
8. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos el 50 %, preferiblemente
45 al menos el 75 % del volumen de poro acumulativo del aditivo carbonoso no metalizado surge de poros que tienen un
tamaño de poro de al menos 5 nm.
9. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos el 30 %, preferiblemente
al menos el 50 % del volumen de poro acumulativo del aditivo carbonoso no metalizado surge de poros que tienen un
50 tamaño de poro de al menos 10 nm.
10. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el aditivo carbonoso no metalizado
tiene un área superficial de 100 m²/g a 3000 m²/g, preferiblemente de 200 m²/g a 1000 m²/g, más preferiblemente de
300 m²/g a 800 m²/g, incluso más preferiblemente de 350 m²/g a 700 m²/g, tal como de 400 m²/g a 650 m²/g.
55
11. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el aditivo carbonoso no metalizado
tiene un volumen de poro total de 0,1 cm³/g a 5 cm³/g, preferiblemente de 0,2 cm³/g a 2 cm³/g, más preferiblemente
de 0,3 cm³/g a 1,5 cm³/g, incluso más preferiblemente de 0,5 cm³/g a 1,25 cm³/g e incluso más preferiblemente aún
de 0,7 cm³/g a 1 cm³/g.
60
12. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el material carbonoso no metalizado
se pone en contacto con el gas que contiene oxígeno a una temperatura de 200 °C a 600 °C, preferiblemente de
250 °C a 450 °C, más preferiblemente de 300 °C a 400 °C, e incluso más preferiblemente de 330 °C a 370 °C.
- 65 13. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el material carbonoso no metalizado

se pone en contacto con el gas que contiene oxígeno en un procedimiento discontinuo, preferiblemente durante un periodo de al menos 1 hora, más preferiblemente de 1 hora a 24 horas, incluso más preferiblemente de 2 horas a 12 horas, incluso más preferiblemente aún de 3 horas a 10 horas, y todavía más preferiblemente de 4 horas a 5 horas.

- 5 14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material carbonoso no metalizado se pone en contacto con el gas que contiene oxígeno en un procedimiento continuo.
15. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la presión parcial de oxígeno en la etapa (i) es de aproximadamente -999 mbarg a aproximadamente 20 barg, de aproximadamente -500 mbarg a aproximadamente 10 barg, de aproximadamente -250 mbarg a aproximadamente 5 barg, de aproximadamente -200 mbarg a aproximadamente 2 barg, de aproximadamente -150 mbarg a aproximadamente 1 barg o de aproximadamente -100 mbarg a aproximadamente 500 mbarg.
16. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la etapa de poner en contacto el aditivo carbonoso no metalizado con un ácido es antes de la etapa (i).
17. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el ácido está en forma de una solución acuosa en la que el ácido está presente en una cantidad del 1 % al 99 % en peso de la solución acuosa, preferiblemente del 5 % al 95 %, más preferiblemente del 10 % al 90 %, incluso más preferiblemente del 20 % al 70 %, incluso más preferiblemente aún del 25 % al 50 %, y todavía más preferiblemente del 30 % al 35 %, en peso de la solución acuosa.
18. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente en el que el ácido se selecciona de ácido tungstíco, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos, más preferiblemente en el que el ácido es ácido nítrico.
- 10
20
15
25