

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 566**

51 Int. Cl.:

C10G 47/24 (2006.01)

C10G 67/02 (2006.01)

C10G 31/09 (2006.01)

C10G 31/06 (2006.01)

C10G 67/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2016 PCT/EP2016/058747**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016 WO16192892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2016 E 16719813 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3303522**

54 Título: **Procedimiento de conversión de cargas que comprende una etapa de hidrocraqueo, una etapa de precipitación y una etapa de separación de sedimentos para la producción de fuelóleos**

30 Prioridad:

01.06.2015 FR 1554962

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

25.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEISS, WILFRIED;
MERDRIGNAC, ISABELLE;
BARBIER, JÉRÉMIE y
FORRET, ANN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 728 566 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 de conversión de cargas que comprende una etapa de hidrocrackeo, una etapa de precipitación y una etapa de separación de sedimentos para la producción de fuelóleos

5 La presente invención se refiere al refinado y la conversión de fracciones pesadas de hidrocarburos que contienen, entre otras, impurezas de azufre. Más en particular, se refiere a un procedimiento de conversión de cargas pesadas de petróleo de tipo residuo atmosférico y/o residuo de vacío para la producción de fracciones pesadas que se pueden utilizar como bases de fuelóleos, específicamente de fuelóleos de uso marítimo, con bajo contenido de
10 sedimentos. El procedimiento de acuerdo con la invención permite también producir destilados atmosféricos (nafta, queroseno y gasóleo), destilados de vacío y gases ligeros (C1 a C4).

15 Las exigencias de calidad de los combustibles marinos se describen en la norma ISO 8217. La especificación referente al azufre se aplica en adelante a las emisiones de SO_x (Anexo VI de la convención MARPOL de la Organización marítima internacional) y se traduce en una recomendación de un 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) con vistas a 2020-2025, e inferior o igual al 0,1 % en peso en las ZCES. Según el anexo VI de la convención MARPOL, los contenidos de azufre mencionados anteriormente son contenidos equivalentes que llevan a emisiones de SO_x. Un buque, por tanto, podrá utilizar un fuelóleo con azufre siempre que el buque esté equipado con un
20 sistema de tratamiento de gases que permita reducir las emisiones de óxidos de azufre.

Otra recomendación muy restrictiva es el contenido de sedimentos tras el envejecimiento de acuerdo con la norma ISO 10307-2 (conocida también con el nombre de IP390) que debe ser inferior o igual al 0,1 %. El contenido de sedimentos tras el envejecimiento es una medición efectuada de acuerdo con el método descrito en la norma ISO
25 10307-2 (conocida también con el nombre de IP390 por el experto en la técnica). En el texto que sigue por "contenido de sedimentos tras el envejecimiento" se entenderá, por tanto, el contenido de sedimento medido de acuerdo con el método ISO 10307-2. La referencia a la norma IP390 indicará igualmente que la medición del contenido de sedimentos tras el envejecimiento se realiza de acuerdo con el método ISO 10307-2.

30 El contenido de sedimentos de acuerdo con la norma 10307-1 (conocida también con el nombre de IP375) es diferente al contenido de sedimentos tras el envejecimiento de acuerdo con la norma ISO 10307-2 (conocida también con el nombre de IP390). El contenido de sedimentos tras el envejecimiento de acuerdo con la norma ISO 10307-2 es una especificación mucho más restrictiva y se corresponde con la especificación que se aplica a los
35 fuelóleos de uso marítimo.

Por otro lado, los fuelóleos para uso terrestre, particularmente los fuelóleos que se pueden utilizar para la producción de calor y/o de electricidad pueden estar sometidos también a especificaciones de estabilidad, más en particular, de contenidos máximos de sedimentos cuyos umbrales varían en función de los sitios de producción ya que no hay una armonización internacional como en el caso del transporte marítimo. Existe, no obstante, un interés por reducir el
40 contenido de sedimentos de los fuelóleos para uso terrestre.

Los procedimientos de hidrocrackeo de residuos permiten convertir residuos con un bajo valor en destilados a un mayor valor añadido. La fracción pesada resultante, que se corresponde con el corte residual no convertido, generalmente es inestable. Esta fracción contiene sedimentos que son principalmente asfaltenos precipitados. Este
45 corte residual inestable, por tanto, no puede ser aprovechado como fuelóleo, particularmente como fuelóleo de uso marítimo sin un tratamiento específico puesto que el hidrocrackeo se lleva a cabo en condiciones drásticas que conducen a una tasa de conversión elevada.

La patente US 6447671 describe un procedimiento de conversión de fracciones pesadas de petróleo que comprende una primera etapa de hidrocrackeo en lecho en ebullición, una etapa de eliminación de partículas de catalizador contenidas en el efluente de hidrocrackeo, y posteriormente una etapa de hidrotreatmento en lecho fijo.

La solicitud US 2014/0034549 describe un procedimiento de conversión de residuos que lleva a cabo una etapa de hidrocrackeo en lecho en ebullición y una etapa con un reactor denominado "de flujo ascendente" (*upflow*) asociado
55 a un reactor denominado "separador" (*stripper*). El contenido de sedimentos del efluente final se reduce con respecto al efluente de la etapa de lecho en ebullición. Sin embargo, el contenido de sedimento tras el envejecimiento no es inferior al 0,1 % en peso, tal como se exige para su comercialización como combustible marino de tipo residual.

La patente FR 2981659 describe un procedimiento de conversión de fracciones pesadas de petróleo que comprende una primera etapa de hidrocrackeo en lecho en ebullición y una etapa de hidrotreatmento en lecho fijo que
60 comprende reactores permutables.

El procedimiento de hidrocrackeo permite convertir parcialmente las cargas pesadas a fin de producir destilados atmosféricos y/o destilados de vacío. Aunque la tecnología de lecho en ebullición es conocida por estar adaptada a
65 cargas pesadas que contienen impurezas, el lecho en ebullición produce, por su naturaleza, finos de catalizadores y sedimentos que deben ser retirados a fin de responder a una calidad de un producto tal como el fuelóleo de uso

marítimo. Los finos proceden principalmente del desgaste del catalizador en el lecho en ebullición.

Los sedimentos pueden ser asfaltenos precipitados. Inicialmente en la carga, las condiciones de hidro craqueo y particularmente la temperatura, hacen que se produzcan reacciones (desalquilación, policondensación...) que llevan a la precipitación de los mismos. Estos fenómenos se producen generalmente durante la aplicación de condiciones drásticas que dan lugar a tasas de conversión (para los compuestos que ebullen a más de 540 °C: 540+°C) elevadas, por ejemplo superiores al 30, 40 o 50 % en función de la naturaleza de la carga.

El solicitante durante sus investigaciones ha desarrollado un nuevo procedimiento que incorpora una etapa de precipitación y de separación física de los sedimentos aguas abajo de una etapa de hidro craqueo. De forma sorprendente, se ha descubierto que tal procedimiento permite obtener fracciones pesadas que presentan un contenido bajo de sedimentos tras el envejecimiento, pudiendo usar ventajosamente dichas fracciones pesadas totalmente o en parte como fuelóleo o base de fuelóleo, particularmente como fuelóleo de uso marítimo o base de fuelóleo de uso marítimo que cumplen las especificaciones, es decir, un contenido de sedimentos tras el envejecimiento (medido de acuerdo con el método ISO 10307-2) inferior o igual al 0,1 % en peso.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que evita especialmente los riesgos de obstrucción de los motores de barco. Otra ventaja del procedimiento de la invención es que evita los riesgos de obstrucción, en el caso de etapas opcionales de tratamiento implementadas aguas abajo de la etapa de hidro craqueo y evita el bloqueo del lecho o lechos catalíticos usados.

Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento de conversión de una carga de hidrocarburos que contiene al menos una fracción de hidrocarburos que tiene un contenido de azufre de al menos un 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 340 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

a) una etapa de hidro craqueo de la carga en presencia de hidrógeno en al menos un reactor que contiene un catalizador soportado en un lecho en ebullición,

b) una etapa de separación del efluente obtenido a la salida de la etapa a) en al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases carburantes y una fracción pesada que contiene compuestos que ebullen a al menos 350 °C,

c) una etapa de precipitación de los sedimentos en la que la fracción pesada obtenida en la etapa de separación b) se pone en contacto con un corte de destilado, al menos un 20 % en peso del cual presenta una temperatura de ebullición superior o igual a 100 °C, durante un periodo inferior a 500 minutos, a una temperatura comprendida entre 25 y 350 °C, y a una presión inferior a 20 MPa,

d) una etapa de separación física de los sedimentos de la fracción pesada obtenida en la etapa c) de precipitación, para obtener una fracción pesada separada de los sedimentos,

e) una etapa de recuperación de una fracción pesada que tiene un contenido de sedimentos, medido de acuerdo con el método ISO 10307-2, inferior o igual al 0,1 % en peso, que consiste en separar la fracción pesada obtenida en la etapa d) del corte de destilado introducido durante la etapa c).

A fin de constituir el fuelóleo que responda a las recomendaciones de viscosidad y de contenido de sedimentos tras el envejecimiento, las fracciones pesadas obtenidas mediante el presente procedimiento se pueden mezclar con bases fluidas a fin de alcanzar la viscosidad prevista para el grado de fuelóleo deseado así como la especificación del contenido de sedimentos tras el envejecimiento.

Otro punto de interés del procedimiento es la conversión parcial de la carga que permite producir, particularmente para el hidro craqueo, destilados atmosféricos o destilados de vacío (nafta, queroseno, gasóleo, destilado de vacío), aprovechables como bases en tanques de almacenamiento (poo/s) de combustibles directamente o tras su paso a otro procedimiento de refinado tal como hidrotratamiento, reformado, isomerización, hidro craqueo o craqueo catalítico.

Breve descripción de la figura 1

La figura 1 ilustra una vista esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención en la que aparece una zona de hidro craqueo, una zona de separación, una zona de precipitación, una zona de separación física de los sedimentos y una zona de recuperación de la fracción de interés.

Descripción detallada

La carga

Las cargas tratadas en el procedimiento de acuerdo con la invención se seleccionan de forma ventajosa entre los residuos atmosféricos, los residuos de vacío obtenidos de la destilación directa, petróleos crudos, petróleos crudos reducidos, los aceites desasfaltados, resinas de desasfaltado, los asfaltos o breas de desasfaltado, los residuos obtenidos de procedimientos de conversión, extractos aromáticos obtenidos de cadenas de producción de bases lubricantes, arenas bituminosas o derivados de las mismas, esquistos bituminosos o derivados de los mismos, tomados por separado o en combinación.

Estas cargas se pueden utilizar de forma ventajosa tal cual o incluso diluidas con una fracción de hidrocarburos o una mezcla de fracciones de hidrocarburos que se pueden seleccionar entre los productos obtenidos de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC según las iniciales de la denominación inglesa "Fluid Catalytic Cracking"), un aceite de corte ligero (LCO), un aceite de corte pesado (HCO), un aceite decantado (DO según las iniciales de la denominación inglesa "Decanted Oil"), un residuo de FCC, o que pueden proceder de la destilación, las fracciones de gasóleo, particularmente las obtenidas por destilación atmosférica o al vacío como, por ejemplo, el gasóleo de vacío. Las cargas pesadas pueden comprender también de forma ventajosa cortes obtenidos del procedimiento de licuefacción de carbón o de biomasa, extractos aromáticos, o cualquier otro corte de hidrocarburos o incluso cargas no de petróleo como el aceite de pirólisis de biomasa lignocelulósicas.

Las cargas de acuerdo con la invención tienen generalmente un contenido de azufre de al menos un 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 340 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C, preferentemente una temperatura final de ebullición de al menos 540 °C. De forma ventajosa, la carga puede contener al menos un 1 % de asfaltenos C7 y al menos 5 ppm de metales, preferentemente al menos un 2 % de asfaltenos C7 y al menos 25 ppm de metales.

Las cargas de acuerdo con la invención son preferentemente residuos atmosféricos o residuos de vacío, o mezclas de estos residuos.

Etapa a): Hidrocraqueo en lecho en ebullición

La carga de acuerdo con la invención se somete a una etapa de hidrocraqueo que se efectúa en al menos un reactor que contiene un catalizador soportado en un lecho en ebullición y que funciona preferentemente en corriente ascendente de líquido y de gas. El objetivo de la etapa de hidrocraqueo es convertir la fracción pesada en cortes más ligeros refinando parcialmente la carga al mismo tiempo.

Dado que la tecnología de lecho en ebullición es ampliamente conocida, solo se reproducirán en el presente documento las principales condiciones de operación.

Las tecnologías de lechos en ebullición utilizan catalizadores de lechos en ebullición soportados en forma de extruidos cuyo diámetro es generalmente del orden de 1 mm o inferior a 1 mm. Los catalizadores permanecen en el interior de los reactores y no son evacuados con los productos. Los niveles de temperatura son elevados a fin de obtener conversiones elevadas minimizando a la vez las cantidades de catalizadores empleados. La actividad catalítica se puede mantener constante mediante la sustitución en línea del catalizador. No es necesario, por tanto, detener la unidad para cambiar el catalizador usado, ni aumentar las temperaturas de reacción a lo largo del ciclo para compensar la desactivación. Asimismo, el hecho de trabajar en condiciones de operación constantes permite obtener rendimientos y calidades de los productos constantes a lo largo del ciclo. Igualmente, debido al hecho de que el catalizador se mantiene en agitación mediante un reciclado elevado de líquido, la pérdida de carga en el reactor sigue siendo baja y constante.

Las condiciones de la etapa a) de hidrocraqueo de la carga en presencia de hidrógeno son normalmente las condiciones convencionales de hidrocraqueo en lecho en ebullición de una fracción de hidrocarburos líquida. Se efectúa de forma ventajosa a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 35 MPa, frecuentemente de 8 a 25 MPa, y lo más frecuente de 12 a 20 MPa a una temperatura de 330 a 500 °C y frecuentemente de 350 a 450 °C. La velocidad espacial horaria (VVH) y la presión parcial de hidrógeno son factores importantes que se seleccionan en función de las características del producto que se va a tratar y de la conversión deseada. La VVH, definida como el caudal volumétrico de la carga dividido por el volumen total del reactor, se sitúa generalmente en un intervalo que varía de 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹, preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹ y, más preferentemente, de 0,2 h⁻¹ a 1 h⁻¹. La cantidad de hidrógeno mezclado con la carga es normalmente de 50 a 5000 Nm³/m³ (metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida) y lo más frecuente de 100 a 1000 Nm³/m³ y, preferentemente, de 200 a 500 Nm³/m³.

Se puede usar un catalizador granular convencional de hidrocraqueo que comprende, sobre un soporte amorfo, al menos un metal o un compuesto de metal que tiene una función hidro-deshidrogenante. Este catalizador puede ser un catalizador que comprende metales del grupo VIII, por ejemplo níquel y/o cobalto, lo más frecuente asociados con al menos un metal del grupo VIB, por ejemplo, molibdeno y/o wolframio. Se puede emplear, por ejemplo, un catalizador que comprende de un 0,5 a un 10 % en peso de níquel y, preferentemente, de un 1 a un 5 % en peso de níquel (expresado como óxido de níquel NiO) y de un 1 a un 30 % en peso de molibdeno, preferentemente de un 5 a

un 20 % en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno MoO_3) sobre un soporte mineral amorfo. Este soporte se seleccionará, por ejemplo, entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Asimismo, este soporte puede contener otros compuestos, por ejemplo, óxidos seleccionados entre el grupo formado por óxido de boro, zirconia, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. Lo más frecuentemente es usar un soporte de alúmina y muy frecuentemente se usa un soporte de alúmina dopado con fósforo y, opcionalmente, con boro. Cuando el anhídrido fosfórico P_2O_5 está presente, su concentración normalmente es inferior al 20 % en peso y, lo más frecuentemente, inferior al 10 % en peso. La concentración del trióxido de boro B_2O_3 es normalmente de un 0 a un 10 % en peso. La alúmina utilizada normalmente es una alúmina gamma o eta. Lo más frecuente es que este catalizador esté en forma de extruídos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VI y VIII es frecuentemente de un 5 a un 40 % en peso y, en general, de un 7 a un 30 % en peso y la relación en peso expresada como óxido metálico entre el metal (o metales) del grupo VI y el metal (o metales) del grupo VIII es generalmente de 20 a 1 y, lo más frecuente, de 10 a 2.

El catalizador usado se sustituye en parte por catalizador nuevo, generalmente mediante extracción por la parte inferior del reactor e introducción por la parte superior del reactor de catalizador reciente o nuevo a intervalos de tiempo regulares, es decir, por ejemplo mediante descarga o de forma casi continua. El catalizador también se puede introducir por la parte inferior y extraer por la parte superior del reactor. Se puede introducir, por ejemplo, catalizador nuevo todos los días. La tasa de sustitución del catalizador usado por catalizador nuevo puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 kg a aproximadamente 10 kg por metro cúbico de carga. Esta extracción y esta sustitución se efectúan por medio de dispositivos que permiten el funcionamiento continuo de esta etapa de hidrocrqueo. La unidad contiene normalmente una bomba de recirculación que permite mantener el catalizador en el lecho en ebullición mediante reciclado continuo de al menos una parte de líquido extraído por la parte superior del reactor y reinyectado por la parte inferior del reactor. También es posible enviar el catalizador usado extraído del reactor a una zona de regeneración en la que se elimina el carbono y el azufre que contiene antes de su reinyección en la etapa a) de hidrocrqueo.

Lo más frecuente es que la etapa a) de hidrocrqueo se lleve a cabo en las condiciones del procedimiento H-OIL® tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 6270654.

El hidrocrqueo se puede efectuar en un solo reactor o en varios reactores (generalmente dos) dispuestos en serie. El uso de al menos dos reactores de lecho en ebullición en serie permite obtener productos de mejor calidad y con un mejor rendimiento, limitando de este modo las necesidades energéticas y de hidrógeno en tratamientos posteriores opcionales. Además, el hidrocrqueo en dos reactores permite tener una operabilidad mejorada en cuanto a la flexibilidad de las condiciones de operación y del sistema catalítico. Generalmente, la temperatura del segundo reactor es preferentemente al menos 5 °C más elevada que la del primer reactor de lecho en ebullición. La presión del segundo reactor es de 0,1 a 1 MPa más baja que la del primer reactor a fin de permitir la circulación de al menos una parte del efluente obtenido en la primera etapa sin que sea necesario bombear. Se seleccionan las diferentes condiciones de operación en términos de temperatura en los dos reactores de hidrocrqueo a fin de poder controlar la hidrogenación y la conversión de la carga en los productos deseados en cada reactor. Opcionalmente, el efluente obtenido a la salida del primer reactor de hidrocrqueo se somete a una separación de la fracción ligera y, al menos una parte, preferentemente la totalidad, del efluente residual se trata en el segundo reactor de hidrocrqueo.

Esta separación se puede efectuar en un separador inter-etapas tal como el descrito en la patente US 6270654 y permite en particular evitar un hidrocrqueo demasiado exhaustivo de la fracción ligera en el segundo reactor de hidrocrqueo.

También es posible transferir la totalidad o una parte del catalizador usado extraído del primer reactor de hidrocrqueo, que opera a temperatura más baja, directamente al segundo reactor de hidrocrqueo, que opera a temperatura más alta, o transferir la totalidad o una parte del catalizador usado extraído del segundo reactor de hidrocrqueo directamente al primer reactor de hidrocrqueo. Este sistema de cascada se describe en la patente US 4816841.

La etapa de hidrocrqueo se puede llevar a cabo también en al menos un reactor que funciona en un modo de lecho híbrido, es decir, que funciona en un lecho en ebullición con un catalizador soportado asociado a un catalizador dispersado constituido por partículas de catalizador muy finas cuya totalidad forma una suspensión con la carga que se va a tratar.

Un lecho híbrido contiene dos grupos de catalizador, un grupo de catalizador de tipo lecho en ebullición al cual se añade un grupo de catalizador de tipo "dispersado". El término "dispersado" designa un uso del reactor en el que el catalizador está en forma de partículas muy finas, es decir, generalmente con un tamaño comprendido entre 1 nanómetro (o 10^{-9} m) y 150 micrómetros, preferentemente entre 0,1 y 100 micrómetros y, aún más preferentemente, de entre 10 y 80 micrómetros.

En una primera variante, la etapa de hidrocrqueo puede incluir un primer reactor de tipo lecho en ebullición seguido de un segundo reactor de tipo lecho híbrido (es decir, de tipo lecho en ebullición con inyección de catalizador de tipo

"dispersado").

En una segunda variante, la etapa de hidro craqueo puede incluir un primer reactor de tipo lecho híbrido seguido de un segundo reactor de tipo híbrido.

5

En una tercera variante, la etapa de hidro craqueo puede incluir un solo reactor de tipo lecho híbrido.

El catalizador "dispersado" usado en el reactor de lecho híbrido puede ser un catalizador sulfurado que contiene preferentemente al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Estos catalizadores generalmente son monometálicos o bimetálicos (combinando, por ejemplo, un elemento del grupo VIIIB no noble (Co, Ni, Fe) y un elemento del grupo VIB (Mo, W). Los catalizadores usados pueden ser polvos de sólidos heterogéneos (tales como minerales naturales, sulfato de hierro, etc.), catalizadores dispersados obtenidos a partir de precursores solubles en agua tales como el ácido fosfomolibdico, el molibdato de amonio o una mezcla de óxido de Mo o Ni con amoníaco acuoso. Preferentemente, los catalizadores usados se obtienen a partir de precursores solubles en una fase orgánica (catalizadores solubles en aceite).

10

15

Los precursores generalmente son compuestos organometálicos tales como los naftenatos de Mo, de Co, de Fe, o de Ni, o los octoatos de Mo, o compuestos multi-carbonilo de estos metales, por ejemplo, 2-etilhexanoatos de Mo o Ni, acetilacetatos de Mo o Ni, sales de ácidos grasos C7-C12 de Mo o W, etc. Se pueden usar en presencia de un agente tensioactivo para mejorar la dispersión de los metales, cuando el catalizador es bimetálico. Los catalizadores se encuentran en forma de partículas dispersadas, coloidales o no, según la naturaleza del catalizador. Tales precursores y catalizadores que se pueden usar en el procedimiento de acuerdo con la invención son ampliamente descritos en la bibliografía.

20

En general, los catalizadores se preparan antes de ser inyectados en la carga. El procedimiento de preparación se adapta en función del estado en el que se encuentra el precursor y de la naturaleza del mismo. En cualquier caso, el precursor se sulfura (*ex-situ* o *in-situ*) para formar el catalizador dispersado en la carga.

25

Para el caso de los catalizadores denominados solubles en aceite, el precursor se mezcla de forma ventajosa con una carga carbonada (que puede ser una parte de la carga que se va a tratar, una carga externa, una fracción reciclada...), la mezcla se sulfura después mediante la adición de un compuesto de azufre (preferentemente sulfuro de hidrógeno u, opcionalmente, un sulfuro orgánico tal como DMDS en presencia de hidrógeno) y se calienta. Las preparaciones de estos catalizadores se describen en la bibliografía. Las partículas de catalizadores "dispersados" tal como las definidas anteriormente (polvos de compuestos minerales metálicos u obtenidos a partir de precursores solubles en agua o en aceite) tienen por lo general un tamaño comprendido entre 1 nanómetro y 150 micrómetros, preferentemente entre 0,1 y 100 micrómetros y, aún más preferentemente, entre 10 y 80 micrómetros. El contenido de compuestos catalíticos (expresado en porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o del grupo VIB) está comprendido entre un 0 y un 10 % en peso, preferentemente entre un 0 y un 1 % en peso.

30

35

Se pueden añadir aditivos durante la preparación del catalizador o al catalizador en modo "dispersado" antes de inyectar este en el reactor. Estos aditivos se describen en la bibliografía.

40

Los aditivos sólidos preferentes son óxidos minerales tales como alúmina, sílice, óxidos mixtos Al/Si, catalizadores usados soportados (por ejemplo, sobre alúmina y/o sílice) que contienen al menos un elemento del grupo VIII (tal como Ni, Co) y/o al menos un elemento del grupo VIB (tal como Mo, W). Se pueden citar, por ejemplo, los catalizadores descritos en la solicitud US 2008/177124. Se pueden usar también sólidos carbonados con bajo contenido de hidrógeno (por ejemplo, un 4 % de hidrógeno) tales como coque o carbono activado triturado, opcionalmente pretratados. Se pueden usar igualmente mezclas de tales aditivos. El tamaño de las partículas de aditivo está comprendido generalmente entre 10 y 750 micrómetros, preferentemente entre 100 y 600 micrómetros. El contenido de aditivo sólido opcional presente en la entrada de la zona de reacción del procedimiento de hidro craqueo en modo "dispersado" está comprendido entre un 0 y un 10 % en peso, preferentemente entre un 1 y un 3 % en peso, y el contenido de compuestos catalíticos (expresado en porcentaje en peso de elementos metálicos del grupo VIII y/o del grupo VIB) está comprendido entre un 0 y un 10 % en peso, preferentemente entre un 0 y un 1 % en peso.

45

50

El reactor o reactores de lecho híbrido utilizados en la zona hidro craqueo están constituidos, por tanto, por dos grupos de catalizadores, un primer grupo que emplea catalizadores soportados en forma de extruídos cuyo diámetros está comprendido de forma ventajosa entre 0,8 y 1,2 mm, generalmente igual a 0,9 mm o 1,1 mm y un segundo grupo de catalizadores de tipo "dispersado" que se ha tratado anteriormente.

55

60

La fluidización de las partículas de catalizadores en el lecho en ebullición es posible mediante el uso de una bomba de ebullición que permite un reciclado de líquido, generalmente al interior del reactor. El caudal de líquido reciclado por la bomba de ebullición se ajusta de tal manera que las partículas de catalizadores soportadas son fluidizadas pero no transportadas, de forma que estas partículas se mantengan, por tanto, en el reactor de lecho en ebullición (con la excepción de finos de catalizadores que se pueden formar por desgaste y que pueden ser arrastradas con el líquido ya que estos finos son de pequeño tamaño). En el caso de un lecho híbrido, el catalizador de tipo

65

"dispersado" es arrastrado igualmente con el líquido ya que el catalizador de tipo "dispersado" está constituido por partículas de muy pequeño tamaño.

Etapas b): Separación del efluente de hidrocrqueo

El efluente obtenido a la salida de la etapa a) de hidrocrqueo es sometido al menos a una etapa de separación, opcionalmente completada con otras etapas de separación complementarias, permitiendo separar al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases carburantes y una fracción pesada que contiene compuestos que ebulen a al menos 350 °C.

La etapa de separación se puede llevar a cabo de forma ventajosa mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica tal como, por ejemplo, la combinación de uno o varios separadores de alta y/o baja presión, y/o de etapas de destilación y/o de destilación con arrastre de vapor de alta y/o baja presión. Preferentemente, la etapa de separación b) permite obtener una fase gaseosa, al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o gasóleo, una fracción de destilado de vacío y una fracción de residuo de vacío y/o una fracción de residuo atmosférico. En tal caso, la fracción pesada enviada a la etapa c) de precipitación se corresponde, al menos en parte, con una fracción de residuo atmosférico.

La separación se puede efectuar en una sección de fraccionamiento que puede comprender inicialmente un separador de alta presión y alta temperatura (HPHT) y, opcionalmente, un separador de alta presión y baja temperatura (HPBT) y/o una destilación atmosférica y/o una destilación al vacío. El efluente obtenido a la salida de la etapa a) se separa (generalmente en un separador HPHT) en una fracción ligera y una fracción pesada que contiene principalmente compuestos que ebulen a al menos 350 °C. El punto de corte de la separación se sitúa de forma ventajosa entre 200 y 400 °C.

En una variante del procedimiento de la invención, durante la etapa b), el efluente obtenido del hidrocrqueo se puede someter también a una sucesión de evaporaciones instantáneas que comprende al menos un tambor de alta presión y alta temperatura (HPHT) y un tambor de alta presión y baja temperatura (HPBT) para separar una fracción pesada que es enviada a una etapa de destilación con arrastre de vapor, permitiendo eliminar de dicha fracción pesada al menos una fracción ligera rica en sulfuro de hidrógeno. La fracción pesada recuperada por el fondo de la columna de destilación con arrastre de vapor contiene compuestos que ebulen a al menos 350 °C aunque también destilados atmosféricos. De acuerdo con el procedimiento de la invención, dicha fracción pesada, separada de la fracción ligera rica en sulfuro de hidrógeno, se envía a continuación a la etapa de precipitación c) y después a la etapa de separación de sedimentos d).

En una variante, al menos una parte de la fracción denominada pesada obtenida en la etapa b) se fracciona mediante destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o gasóleo y una fracción de residuo atmosférico. Al menos una parte de la fracción de residuo atmosférico correspondiente, al menos en parte, a la fracción pesada obtenida en la etapa b), puede ser enviada a la etapa de precipitación c) y después a la etapa d) de separación física de los sedimentos.

El residuo atmosférico también puede ser fraccionado, al menos en parte, mediante destilación al vacío en una fracción de destilado de vacío que contiene gasóleo de vacío y una fracción de residuo de vacío. Dicha fracción de residuo de vacío correspondiente, al menos en parte, a la fracción pesada obtenida en la etapa b), es enviada de forma ventajosa, al menos en parte, a la etapa de precipitación c) y después a la etapa d) de separación física de los sedimentos.

Al menos una parte del destilado de vacío y/o del residuo de vacío puede ser reciclada igualmente a la etapa de hidrocrqueo a).

Independientemente de cual sea el método de separación, la fracción o fracciones ligeras obtenidas pueden ser sometidas a otras etapas de separación, opcionalmente en presencia de la fracción ligera obtenida en el separador inter-etapas entre los dos reactores de hidrocrqueo. De forma ventajosa, estas son sometidas a una destilación atmosférica que permite obtener una fracción gaseosa, al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o gasóleo y una fracción de destilado de vacío.

Una parte del destilado atmosférico y/o del destilado de vacío obtenidos en la etapa de separación b) puede constituir una parte de un fuelóleo como fluidificante. Estos cortes pueden constituir igualmente combustibles marinos de baja viscosidad (MDO o MGO, *Marine Diesel Oil* o *Marine Gas Oil* según la terminología inglesa). Otra parte del destilado de vacío se puede aprovechar también mediante hidrocrqueo y/o mediante craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Las fracciones gaseosas obtenidas en la etapa de separación se someten preferentemente a un tratamiento de purificación para recuperar el hidrógeno y reciclarlo hacia los reactores de hidrocrqueo (etapa a)). Una parte del hidrógeno purificado se puede usar durante la etapa de precipitación.

5 El aprovechamiento de los diferentes cortes de bases carburantes (GPL, nafta, queroseno, gasóleo y/o gasóleo de vacío) obtenidos en la presente invención es bien conocido por el experto en la técnica. Los productos obtenidos se pueden incorporar a tanques de almacenamiento de combustibles (denominados también *pools* de combustibles según la terminología inglesa) o se pueden someter a etapas de refinado complementarias. La fracción o fracciones de nafta, queroseno, gasóleo y gasóleo de vacío se pueden someter a uno o varios tratamientos (hidrotratamiento, hidrocrqueo, alquilación, isomerización, reformado catalítico, craqueo catalítico o térmico u otros) para que cumplan con las especificaciones requeridas (contenido de azufre, punto de humo, octano, cetano, etc.) de forma separada o mezcladas.

10 De forma ventajosa, el destilado de vacío que sale del lecho en ebullición tras la separación se puede someter a un hidrotratamiento. Este destilado de vacío hidrotratado se puede usar como fluidificante para el tanque de almacenamiento de fuelóleo que tiene un contenido de azufre inferior o igual al 0,5 % en peso, o se puede aprovechar directamente como fuelóleo que tiene un contenido de azufre inferior o igual al 0,1 % en peso.

15 Una parte del residuo atmosférico, del destilado de vacío y/o del residuo de vacío se puede someter a otras etapas de refinado complementarias, tales como un hidrotratamiento, un hidrocrqueo o un craqueo catalítico en lecho fluidizado.

20 Etapas c): Precipitación de los sedimentos

La fracción pesada obtenida a la salida de la etapa b) de separación contiene sedimentos orgánicos que resultan de las condiciones de hidrocrqueo y de los residuos de catalizadores. Una parte de los sedimentos está constituida por asfaltenos precipitados en las condiciones de hidrocrqueo y se analizan como sedimentos existentes (IP375).

25 En función de las condiciones de hidrocrqueo, el contenido de sedimentos en la fracción pesada varía. Desde un punto de vista analítico, se distinguen los sedimentos existentes (IP375) y los sedimentos tras el envejecimiento (medidos según el método ISO 10307-2) que incluyen los sedimentos potenciales. Ahora bien, condiciones exhaustivas de hidrocrqueo, es decir, cuando la tasa de conversión, por ejemplo, es superior al 30, 40 o 50 % en función de la carga, provocan la formación de sedimentos existentes y de sedimentos potenciales.

30 A fin de obtener un fuelóleo o una base de fuelóleo con un contenido reducido de sedimentos, particularmente un fuelóleo de uso marítimo o una base de un fuelóleo de uso marítimo que cumplan las especificaciones de un contenido de sedimentos tras el envejecimiento (medido de acuerdo con el método ISO 10307-2) inferior o igual al 0,1 % en peso, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa de precipitación que permite mejorar la eficacia de separación de los sedimentos y obtener así fuelóleos o bases de fuelóleos estables, es decir, un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso.

35 La etapa de precipitación de acuerdo con la invención permite formar el conjunto de sedimentos existentes y potenciales (convirtiendo los sedimentos potenciales en sedimentos existentes) a fin de separarlos más eficazmente y respetar así el contenido de sedimentos tras el envejecimiento (medido de acuerdo con el método ISO 10307-2) de un 0,1 % como máximo.

40 La etapa de precipitación de acuerdo con la invención comprende poner en contacto la fracción pesada obtenida en la etapa de separación b) con un corte de destilado, al menos un 20 % en peso del cual presenta una temperatura de ebullición superior o igual a 100 °C, preferentemente superior o igual a 120 °C, más preferentemente superior o igual a 150 °C. En una variante de acuerdo con la invención, el corte de destilado se caracteriza por que comprende al menos un 25 % en peso que tiene una temperatura de ebullición superior o igual a 100 °C, preferentemente superior o igual a 120 °C, más preferentemente superior o igual a 150 °C.

45 De forma ventajosa, al menos un 5 % en peso, incluso un 10 % en peso, del corte de destilado de acuerdo con la invención presenta una temperatura de ebullición de la menos 252 °C.

50 De forma más ventajosa, al menos un 5 % en peso, incluso un 10 % en peso, del corte de destilado de acuerdo con la invención presenta una temperatura de ebullición de la menos 255 °C.

55 La etapa c) de precipitación de acuerdo con la invención se lleva a cabo de forma ventajosa durante un tiempo de residencia inferior a 500 minutos, preferentemente inferior a 300 minutos, más preferentemente inferior a 60 minutos, a una temperatura de entre 25 y 350 °C, preferentemente entre 50 y 350 °C, preferentemente entre 65 y 300 °C y, más preferentemente, entre 80 y 250 °C. La presión de la etapa de precipitación es ventajosamente inferior a 20 MPa, preferentemente inferior a 10 MPa, más preferentemente inferior a 3 MPa y, aún más preferentemente, inferior a 1,5 MPa.

60 El corte de destilado de acuerdo con la invención comprende de forma ventajosa hidrocarburos que tienen más de 12 átomos de carbono, preferentemente hidrocarburos que tienen más de 13 átomos de carbono, más preferentemente hidrocarburos que tienen entre 13 y 40 átomos de carbono.

Dicho corte de destilado puede proceder en parte, o incluso en su totalidad, de la etapa b) de separación de la invención o de otro procedimiento de refinado o también de otro procedimiento químico.

Dicho corte de destilado se puede usar mezclado con un corte de tipo nafta y/o un corte de tipo gasóleo de vacío y/o un corte de tipo residuo de vacío. Dicho corte de destilado se puede usar mezclado con la fracción ligera obtenida a la salida de la etapa b), la fracción de destilado atmosférico obtenida en la etapa b) y/o la fracción de destilado de vacío procedente de la etapa b) de separación. En el caso en el que el corte de destilado de acuerdo con la invención se mezcla con otro corte, una fracción ligera y/o una fracción pesada tal como la indicada anteriormente, las proporciones se seleccionan de modo que la mezcla resultante respete las características del corte de destilado de acuerdo con la invención.

El uso del corte de destilado de acuerdo con la invención presenta la ventaja de que libera del uso mayoritario cortes de gran valor añadido tales como los cortes petroquímicos, de nafta...

La relación másica entre el corte de destilado de acuerdo con la invención y la fracción pesada obtenida a la salida de la etapa b) de separación está comprendida entre 0,01 y 100, preferentemente entre 0,05 y 10, más preferentemente entre 0,1 y 5 y, aún más preferentemente, entre 0,1 y 2. Cuando el corte de destilado de acuerdo con la invención se extrae al menos del procedimiento, es posible acumular este corte durante una fase de puesta en marcha a fin de alcanzar la relación deseada.

La etapa de precipitación se puede llevar a cabo por medio de un intercambiador o un horno de calentamiento seguido de uno o más recipientes en serie o en paralelo tal como un tambor vertical u horizontal, opcionalmente con una función de decantación para eliminar una parte de los sólidos más pesados y/o un reactor de pistón. Se puede usar igualmente una cuba agitada y calentada, y esta puede estar provista de un dispositivo de extracción en la parte inferior para eliminar una parte de los sólidos más pesados. De forma ventajosa, la etapa de precipitación se puede efectuar en línea, sin capacidad tampón, opcionalmente mediante un mezclador estático.

Según una variante, la etapa c) de precipitación de la fracción pesada obtenida en la etapa b) se efectúa en presencia de un gas inerte y/o de un gas oxidante y/o de un líquido oxidante y/o de hidrógeno, preferentemente obtenido de las etapas de separación del procedimiento de la invención, particularmente de la etapa de separación b).

La etapa c) de precipitación se puede efectuar en presencia de un gas inerte tal como el nitrógeno, o en presencia de un gas oxidante tal como el oxígeno, el ozono o los óxidos de nitrógeno, o en presencia de una mezcla que contiene un gas inerte y un gas oxidante tal como aire o aire empobrecido con nitrógeno, o en presencia de un líquido oxidante que permite acelerar el proceso de precipitación. Por "líquido oxidante" se entiende un compuesto oxigenado, por ejemplo, un peróxido tal como el agua oxigenada o, incluso, una solución oxidante mineral tal como una solución de permanganato potásico o un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico. Según una variante, el líquido oxidante se mezcla, por tanto, con la fracción pesada obtenida en la etapa b) de separación y el corte destilado de acuerdo con la invención durante la realización de la etapa c).

A la salida de la etapa c) de precipitación se obtiene al menos una fracción de hidrocarburos con un contenido enriquecido en sedimentos existentes que es enviada a la etapa d) de separación de los sedimentos.

Etapa d): Separación de los sedimentos

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende además una etapa d) de separación física de los sedimentos y de los residuos de catalizadores.

La fracción pesada obtenida a la salida de la etapa c) de precipitación contiene sedimentos orgánicos de tipo asfaltenos precipitados que resultan de las condiciones de hidrocrqueo y de precipitación. Esta fracción pesada puede contener también finos de catalizadores procedentes del desgaste de los catalizadores de tipo extruídos en el uso del reactor de hidrocrqueo. Esta fracción pesada puede contener opcionalmente residuos de catalizadores "dispersados" en el caso del uso de un reactor híbrido.

Así, al menos una parte de la fracción pesada obtenida en la etapa c) de precipitación se somete a una separación física de los sedimentos y de los residuos de catalizadores, mediante al menos un medio de separación física seleccionado entre un filtro, una membrana de separación, un lecho de sólidos filtrantes de tipo orgánico o inorgánico, una precipitación electrostática, un sistema de centrifugación, una decantación, una extracción mediante un tornillo sin fin. Se puede usar una combinación, en serie o en paralelo, de varios medios de separación del mismo tipo o de tipo diferente durante esta etapa d) de separación de los sedimentos y residuos de los catalizadores. Una de estas técnicas de separación sólido-líquido puede requerir el uso periódico de una fracción ligera de lavado, obtenida o no del procedimiento, que permite, por ejemplo, la limpieza de un filtro y la evacuación de los sedimentos.

A la salida de la etapa d) de separación física de los sedimentos, se obtiene la fracción pesada (con un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso) que comprende una parte del corte de destilado

de acuerdo con la invención introducida durante la etapa c).

Etapa e): Recuperación de la fracción pesada obtenida en la etapa d) de separación

- 5 De acuerdo con la invención, la mezcla obtenida de la etapa d) se introduce de forma ventajosa en una etapa e) de recuperación de la fracción pesada que tiene un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso, consistiendo dicha etapa en separar la fracción pesada obtenida de la etapa d) del corte de destilado introducido durante la etapa c).
- 10 La etapa e) es una etapa de separación similar a la etapa de separación b). La etapa e) se puede llevar a cabo mediante equipos de tipo tambores separadores y/o columnas de destilación a fin de separar, por un lado, al menos una parte del corte de destilado introducido durante la etapa c) de precipitación y, por otro lado, la fracción pesada que tiene un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso.
- 15 De forma ventajosa, una parte del corte de destilado separado en la etapa e) se recicla a la etapa c) de precipitación.
- Dicha fracción pesada recuperada puede servir de forma ventajosa como base de fuelóleo o como fuelóleo, particularmente como base de fuelóleo de uso marítimo o como fuelóleo de uso marítimo, que tiene un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso.
- 20 De forma ventajosa, dicha fracción pesada se mezcla con una o más bases fluidas seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, un queroseno, un gasóleo, un destilado de vacío y/o un aceite decantado.
- 25 De acuerdo con una realización particular, una parte del corte de destilado de acuerdo con la invención se puede dejar en la fracción pesada con un contenido reducido de sedimentos de modo que la viscosidad de la mezcla sea directamente la de una calidad de fuelóleo deseada, por ejemplo, de 180 o 380 cSt (de $1,8 \cdot 10^{-4}$ m²/s a $3,8 \cdot 10^{-4}$ m²/s) a 50 °C.
- 30 Etapa f): Etapa opcional de hidrot ratamiento
- El contenido de azufre de la fracción pesada obtenida en la etapa d) o e), y que contiene principalmente compuestos que ebullen a al menos 350 °C, depende de las condiciones de operación de la etapa de hidro craqueo, aunque también del contenido de azufre en la carga de origen.
- 35 Así, para las cargas de bajo contenido de azufre, generalmente inferior a un 1,5 % en peso, es posible obtener directamente una fracción pesada con menos de un 0,5 % en peso de azufre tal como la exigida para los buques sin tratamiento de gases y que operan fuera de las ZCES para 2020-2025.
- 40 Para las cargas con más azufre, cuyo contenido de azufre es por lo general superior al 1,5 % en peso, el contenido de azufre de la fracción pesada puede ser superior al 0,5 % en peso. En tal caso, una etapa f) de hidrot ratamiento en lecho fijo se hace necesaria en caso de que el refinador desee reducir el contenido de azufre, particularmente para una base de fuelóleo de uso marítimo o un fuelóleo de uso marítimo destinado a ser quemado en un buque sin tratamiento de gases. La etapa f) de hidrot ratamiento en lecho fijo se lleva a cabo sobre una parte al menos de la
- 45 fracción pesada obtenida en la etapa d) o e).
- La fracción pesada obtenida en la etapa f) puede servir de forma ventajosa como base de fuelóleo o como fuelóleo, particularmente como base de fuelóleo de uso marítimo o como fuelóleo de uso marítimo, que tiene un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso. De forma ventajosa, dicha fracción pesada se
- 50 mezcla con una o más bases fluidas seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, un queroseno, un gasóleo, un destilado de vacío y/o un aceite decantado.
- La fracción pesada obtenida en la etapa d) o e) se envía a la etapa f) de hidrot ratamiento que comprende una o más
- 55 zonas de hidrot ratamiento en lechos fijos. El envío a un lecho fijo de una fracción pesada sin sedimentos constituye una ventaja de la presente invención ya que el lecho fijo estará menos sujeto a bloqueos y a un incremento de la pérdida de carga.
- 60 Por "hidrot ratamiento (HDT)" se entiende específicamente reacciones de hidrod esulfuración (HDS), reacciones de hidrod esnitrogenación (HDN) y reacciones de hidrod esmetalización (HDM), aunque también de hidrogenación, hidrod esoxigenación, hidrod esaromatización, hidrod isomerización, hidrod esalquilación, hidro craqueo, hidrod esasfaltado, reducción del carbono Conradson.
- 65 Tal procedimiento de hidrot ratamiento de cortes pesados es ampliamente conocido y puede ser similar al procedimiento conocido con el nombre de HYVAHL-F® descrito en la patente US 5417846.

El experto en la técnica comprenderá fácilmente que en la etapa de hidrodesmetalización se efectúan principalmente reacciones de hidrodesmetalización, aunque también, de forma paralela, una parte de las reacciones de hidrodesulfuración. Igualmente, en la etapa de hidrodesulfuración, se efectúan principalmente reacciones de hidrodesulfuración, aunque también, de forma paralela, una parte de las reacciones de hidrodesmetalización.

5 En una variante, se puede introducir una carga conjunta con la fracción pesada a la etapa de hidrotratamiento f). Esta carga conjunta se puede seleccionar entre los residuos atmosféricos, los residuos de vacío obtenidos de la destilación directa, los aceites desasfaltados, los extractos aromáticos obtenidos de las cadenas de producción de bases lubricantes, fracciones de hidrocarburos o una mezcla de fracciones de hidrocarburos que se pueden
10 seleccionar entre los productos obtenidos de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluido: un aceite de corte ligero (LCO), un aceite de corte pesado (HCO), un aceite decantado, o que pueden proceder de la destilación, las fracciones de gasóleo, particularmente las obtenidas mediante destilación atmosférica o al vacío como, por ejemplo, el gasóleo de vacío.

15 La etapa de hidrotratamiento se puede llevar a cabo de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C, preferentemente de 350 °C a 420 °C, y a una presión parcial de hidrógeno comprendida de forma ventajosa entre 2 MPa y 25 MPa, preferentemente entre 10 y 20 MPa, una velocidad espacial horaria (VVH) total, que se define como el caudal volumétrico de la carga dividido por el volumen total del reactor, que se sitúa en un intervalo que varía de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹ y, preferentemente, de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹, una cantidad de hidrógeno mezclada con la carga
20 normalmente de 100 a 5000 Nm³/m³ (metros cúbicos normales (Nm³) por metro cúbico (m³) de carga líquida) y lo más frecuente de 200 a 2000 Nm³/m³ y, preferentemente, de 300 a 1500 Nm³/m³.

Normalmente, la etapa de hidrotratamiento se realiza industrialmente en uno o varios reactores en corriente descendiente de líquido. La temperatura de hidrotratamiento se ajusta generalmente en función del nivel deseado de hidrotratamiento.
25

Los catalizadores de hidrotratamiento usados son preferentemente catalizadores conocidos y son generalmente catalizadores granulares que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o un compuesto de metal que tiene una función hidro-deshidrogenante. Estos catalizadores son de forma ventajosa catalizadores que comprenden al
30 menos un metal del grupo VIII, seleccionado generalmente entre el grupo formado por níquel y/o cobalto, y/o al menos un metal del grupo VIB, preferentemente, molibdeno y/o wolframio. Se empleará, por ejemplo, un catalizador que comprende de un 0,5 a un 10 % en peso de níquel y, preferentemente, de un 1 a un 5 % en peso de níquel (expresado como óxido de níquel NiO) y de un 1 a un 30 % en peso de molibdeno, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso de molibdeno (expresado como óxido de molibdeno MoO₃) sobre un soporte mineral. Este soporte se
35 seleccionará, por ejemplo, entre el grupo formado por alúmina, sílice, sílices-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. De forma ventajosa, este soporte contiene otros compuestos dopantes, en particular óxidos seleccionados entre el grupo formado por óxido de boro, zirconia, cerina, óxido de titanio, anhídrido fosfórico y una mezcla de estos óxidos. Lo más frecuentemente es usar un soporte de alúmina y muy frecuentemente se usa un soporte de alúmina dopado con fósforo y, opcionalmente, con boro. La concentración de anhídrido fosfórico P₂O₅ está comprendida normalmente entre un 0 o 0,1 % y un 10 % en peso. La concentración de trióxido de boro B₂O₃ está comprendida normalmente entre un 0 o 0,1 % y un 10 % en peso. La alúmina utilizada normalmente es una alúmina γ o η . Lo más frecuente es que este catalizador esté en forma de extruídos. El contenido total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII es frecuentemente de un 5 a un 40 % en peso y, en general, de un 7 a un 30 % en peso y la relación en peso expresada como óxido metálico entre el metal (o metales)
45 del grupo VIB y el metal (o metales) del grupo VIII es generalmente de 20 a 1 y, lo más frecuente, de 10 a 2.

En el caso de una etapa de hidrotratamiento que incluye una etapa de hidrodesmetalización (HDM) y después una etapa de hidrodesulfuración (HDS), lo más frecuente es el uso de catalizadores específicos adaptados a cada etapa.

50 Catalizadores que se pueden usar en la etapa de hidrodesmetalización (HDM) se indican, por ejemplo, en las patentes EP 113297, EP 113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 y US 5089463. En los reactores permutables se usan preferentemente catalizadores de hidrodesmetalización (HDM). Catalizadores que se pueden usar en la etapa de hidrodesulfuración (HDS) se indican, por ejemplo, en las patentes EP 113297, EP 113284, US 6589908, US 4818743 o US 6332976. Se puede usar también un catalizador mixto que sea activo
55 en la hidrodesmetalización y en la hidrodesulfuración a la vez para la sección de hidrodesmetalización y para la sección de hidrodesulfuración (HDS) tal como el descrito en la patente FR 2940143.

Previamente a la inyección de la carga, los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se someten preferentemente a un tratamiento de sulfuración *in-situ* o *ex-situ*.

60 Etapa g): Etapa opcional de separación del efluente de hidrotratamiento

El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender una etapa g) de separación de efluentes de la etapa f) de hidrotratamiento. La etapa g) opcional de separación se puede llevar a cabo de forma ventajosa mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica tal como, por ejemplo, la combinación de uno o varios separadores de alta y/o baja presión, y/o de etapas de destilación y/o de destilación con arrastre de vapor de
65

alta y/o baja presión. Esta etapa g) opcional de separación es similar a la etapa b) de separación y no se describirá más.

En una variante de la realización de la invención el efluente obtenido en la etapa f) puede ser enviado, al menos en parte, y con frecuencia en su totalidad, a una etapa de separación g), que comprende una destilación atmosférica y/o una destilación al vacío. El efluente de la etapa de hidrot ratamiento se fracciona mediante destilación atmosférica en una fracción gaseosa, al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene las bases carburantes (nafta, queroseno y/o gasóleo) y una fracción de residuo atmosférico. Al menos una parte del residuo atmosférico se puede fraccionar después mediante destilación al vacío en una fracción de destilado de vacío que contiene gasóleo de vacío y una fracción de residuo de vacío.

La fracción de residuo de vacío y/o la fracción de destilado de vacío y/o la fracción de residuo atmosférico pueden constituir, en parte al menos, las bases de fuelóleos con bajo contenido de azufre que tienen un contenido de azufre inferior o igual al 0,5 % en peso y un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 %. La fracción de destilado de vacío puede constituir una base de fuelóleo que tiene un contenido de azufre inferior o igual al 0,1 % en peso.

Una parte del residuo de vacío y/o del residuo atmosférico puede ser reciclada igualmente a la etapa de hidro craqueo a).

Aplicación de flujo

Para obtener un fuelóleo, las fracciones pesadas obtenidas en las etapas d) y/o e) y/o f) y/o g) se pueden mezclar con una o varias bases fluidas seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, un queroseno, un gasóleo, un destilado de vacío y/o un aceite decantado, el corte de destilado de acuerdo con la invención. Preferentemente, se usará queroseno, gasóleo y/o destilado de vacío producido en el procedimiento de la invención. De forma ventajosa, se usará queroseno, gasóleo y/o destilado de vacío obtenidos en las etapas de separación b) o g) del procedimiento.

Descripción de la figura 1

La figura 1 describe esquemáticamente un ejemplo de realización de la invención sin limitar el alcance de la misma.

La carga de hidrocarburos (1) y de hidrógeno (2) se ponen en contacto en una zona de hidro craqueo en lecho en ebullición a). El efluente (3) obtenido en la zona a) de hidro craqueo se envía a una zona de separación b) para obtener, al menos, una fracción ligera de hidrocarburos (4) y una fracción líquida pesada (5) que contiene compuestos que ebullen a al menos 350 °C. Esta fracción pesada (5) se pone en contacto con un corte de destilado (6) durante una etapa de precipitación en la zona c). El efluente (7) constituido por una fracción pesada y sedimentos se trata en una etapa de separación física en la zona d), que permite eliminar una fracción que comprende sedimentos (9) y recuperar una fracción de hidrocarburos líquida (8) con un contenido reducido de sedimentos. La fracción de hidrocarburos líquida (8) se trata después en una etapa de recuperación en la zona e), por una parte, de la fracción de hidrocarburos líquida (11) que tiene un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior o igual al 0,1 % en peso y, por otra parte, de una fracción (10) que contiene al menos una parte del corte de destilado introducido durante la etapa c).

Ejemplos:

Los ejemplos siguientes ilustran la invención aunque sin limitar su alcance. Se trata una carga de residuo de vacío (RSV Oural) que contiene un 84 % en peso compuestos que ebullen a una temperatura superior a 520 °C, que tiene una densidad de 9,5 °API y un contenido de azufre del 2,6 % en peso.

La carga se somete a una etapa de hidro craqueo que comprende dos reactores sucesivos en lecho en ebullición. Las condiciones de operación de la etapa de hidro craqueo se dan en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de operación de la sección de hidro craqueo

Catalizadores	2 lechos en ebullición NiMo sobre alúmina
Temperatura R1 (°C)	430
Temperatura R2 (°C)	430
Presión parcial H2 (MPa)	15
VVH "reactores" (h-1, Sm3/h carga nueva /m3 de reactores)	0,35
VVH "catalizadores de lecho en ebullición" (h-1, Sm3/h carga nueva /m3 de catalizadores de lecho en ebullición)	0,65

(continuación)

H2 / HC entrada a sección de hidrocrqueo sin consumo de H2 (Nm3 / m3 de carga nueva)	2 lechos en ebullición 600
--	-------------------------------

El catalizador NiMo sobre alúmina usado es comercializado por la empresa Axens con la referencia HOC-458.

- 5 El efluente de la etapa de hidrocrqueo se somete después a una etapa de separación que permite separar una fracción gaseosa y una fracción líquida pesada por medio de separadores. La fracción líquida pesada se destila seguidamente en una columna de destilación atmosférica a fin de recuperar destilados y un residuo atmosférico.

- 10 Mediante muestreos, pesajes y análisis se puede establecer un balance de materia total del hidrocrqueo en lecho en ebullición. Los rendimientos y los contenidos de azufre de cada fracción obtenida en el efluente a la salida del hidrocrqueo en lecho en ebullición se dan en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Rendimiento (Rdt) y contenido de azufre (S) del efluente a la salida del hidrocrqueo (% en peso / carga)

Productos	Hidrocrqueo 2 lechos en ebullición (430/430 °C)	
	Rdt (% en peso)	S (% en peso)
NH3	0,2	
H2S	2,3	
C1-C4 (gas)	4,7	
Nafta ligera (PI - 100 °C)	3,2	0,06
Nafta pesada (100-150 °C)	7,8	0,05
Queroseno (150 °C-225 °C)	9,8	0,08
Gasóleo (225 °C - 350 °C)	18,1	0,13
Destilado de vacío (350 °C - 520 °C)	36,5	0,51
Residuo de vacío (520 °C+)	19,2	1,27

- 15 El residuo atmosférico RA es un corte 350 °C+ compuesto por una parte del destilado de vacío (DSV) del efluente y la totalidad del residuo de vacío (RSV) del efluente en la proporción de un 44 % en peso de DSV y un 56 % en peso de RSV. Este residuo atmosférico presenta una viscosidad de 38 cSt ($3,8 \cdot 10^{-5}$ m²/s) a 100 °C. Este residuo atmosférico RA se somete a un tratamiento de acuerdo con diversas variantes:

- 20 A) una variante A (no de acuerdo con la invención) en la que se filtra el residuo atmosférico RA por medio de un filtro poroso metálico de marca Pall®. El contenido de sedimentos tras el envejecimiento se mide para el residuo atmosférico recuperado tras la separación de los sedimentos;

- 25 B) una variante B en la que se efectúa una etapa de precipitación (de acuerdo con la invención) mezclando con agitación a 80 °C durante 1 minuto el residuo atmosférico RA y un corte de destilado de acuerdo con la invención según una de las relaciones descritas en la tabla 3:

Se mezclan un 50 % en peso de residuo atmosférico (RA) y un 50 % en peso del corte de destilado de acuerdo con la invención.

- 30 El residuo atmosférico, que se corresponde con el corte 350 °C+ del efluente en la proporción de un 44 % en peso de DSV y un 56 % en peso de RSV de la etapa de hidrocrqueo de la invención, se caracteriza por un contenido de sedimentos (IP375) de un 0,4 % m/m y un contenido de sedimentos tras el envejecimiento (IP390) de un 0,9 % m/m.

- 35 El corte de destilado caracterizado por la destilación simulada que expresa el porcentaje destilado en función de la temperatura, contiene más de un 5 % en peso de compuestos que ebullen a más de 255 °C (tabla 3).

Tabla 3. Curvas de destilación simulada del corte de destilado

% en peso de destilado	Temperatura de ebullición (°C)
5 %	191
10 %	202
20 %	222
30 %	240
40 %	258
50 %	276
60 %	293
70 %	309
80 %	325
90 %	340
95 %	347

La mezcla se somete después a una etapa de separación de los sedimentos y residuos de los catalizadores por medio de un filtro poroso metálico de marca Pall®. Esta etapa de separación física de los sedimentos viene seguida por una etapa de destilación de la mezcla que permite recuperar, por una parte, el residuo atmosférico con un contenido reducido de sedimentos y, por otra parte, el corte de destilado.

El contenido de sedimentos tras el envejecimiento se mide para el residuo atmosférico recuperado tras la etapa de destilación. El conjunto de datos de precipitación y de separación de los sedimentos se resume en la tabla 4.

Tabla 4: Resumen de rendimientos con o sin precipitación, separación de los sedimentos y recuperación de la fracción pesada

	Sin precipitación (no de acuerdo con la invención)	Mezcla, precipitación y separación de los sedimentos (invención)
	Proporciones de mezcla (% m/m)	Proporciones de mezcla (% m/m)
Proporción de residuo atmosférico (RA) en la mezcla (% m/m)	100	50
Proporción del corte de destilado en la mezcla (% m/m)	-	50
Contenido de sedimentos de la mezcla (medido según IP375 ^a , % m/m)	-	0,79 ^a
Contenido de sedimentos del residuo atmosférico RA recuperado tras la separación física de los sedimentos (medido según IP390 ^b , % m/m)	0,5 ^b	< 0,1 ^b

Las condiciones de operación de la etapa de hidrocrackeo acopladas a las diferentes variantes de tratamiento (separación de los sedimentos con etapa de precipitación (B) de acuerdo con la invención o sin etapa de precipitación (A)) del residuo atmosférico (RA) influyen en la estabilidad de los efluentes obtenidos. Esto viene ilustrado por los contenidos de sedimentos tras el envejecimiento medidos en los residuos atmosféricos RA (corte 350 °C+) antes y después de la etapa de precipitación y de separación de los sedimentos.

Así, el residuo atmosférico obtenido de acuerdo con la invención, constituye una excelente base de fuelóleo, particularmente una base de fuelóleo de uso marítimo que tiene un contenido de sedimentos tras el envejecimiento (IP390) inferior al 0,1 % en peso.

El residuo atmosférico RA tratado según la mezcla de la tabla 4 presenta un contenido de sedimentos tras el envejecimiento inferior al 0,1 %, un contenido de azufre del 0,93 % m/m y una viscosidad de 380 cSt ($3,8 \cdot 10^{-4}$ m²/s) a 50 °C. Este residuo atmosférico constituye así un fuelóleo de uso marítimo de calidad, que puede ser comercializado según la calidad RMG o IFO 380, con un contenido bajo de sedimentos. Se podrá quemar, por ejemplo, en la zona ECA o fuera de las zonas ECA para 2020-2025 siempre que el buque esté equipado con un lavado de gases para eliminar los óxidos de azufre.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conversión de una carga de hidrocarburos que contiene al menos una fracción de hidrocarburos que tiene un contenido de azufre de al menos un 0,1 % en peso, una temperatura inicial de ebullición de al menos 340 °C y una temperatura final de ebullición de al menos 440 °C, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
 - a) una etapa de hidro craqueo de la carga en presencia de hidrógeno en al menos un reactor que contiene un catalizador soportado en un lecho en ebullición,
 - b) una etapa de separación del efluente obtenido a la salida de la etapa a) en al menos una fracción ligera de hidrocarburos que contiene bases carburantes y una fracción pesada que contiene compuestos que ebullicen a al menos 350 °C,
 - c) una etapa de precipitación de los sedimentos en la que la fracción pesada obtenida en la etapa de separación b) se pone en contacto con un corte de destilado, al menos un 20 % del cual presenta una temperatura de ebullición superior o igual a 100 °C, durante un periodo inferior a 500 minutos, a una temperatura comprendida entre 25 y 350 °C, y a una presión inferior a 20 MPa,
 - d) una etapa de separación física de los sedimentos de la fracción pesada obtenida en la etapa c) de precipitación, para obtener una fracción pesada separada de los sedimentos,
 - e) una etapa de recuperación de una fracción pesada que tiene un contenido de sedimentos, medido de acuerdo con el método ISO 10307-2, inferior o igual al 0,1 % en peso, que consiste en separar la fracción pesada obtenida en la etapa d) del corte de destilado introducido durante la etapa c).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una etapa f) de hidrotratamiento en lecho fijo realizado sobre una parte al menos de la fracción pesada obtenida en la etapa d) o e).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que el corte de destilado comprende al menos un 25 % en peso que tiene una temperatura de ebullición superior o igual a 100 °C.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que al menos un 5 % en peso del corte de destilado presenta una temperatura de ebullición de al menos 252 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el corte de destilado comprende hidrocarburos que tienen más de 12 átomos de carbono.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el corte de destilado procede en parte, incluso en su totalidad, de la etapa b) de separación o de otro procedimiento de refinado o también de otro procedimiento químico.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que una parte del corte de destilado separado en la etapa e) se recicla en la etapa c) de precipitación.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de hidro craqueo se efectúa a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 35 MPa, a una temperatura de 330 a 500 °C, a una velocidad espacial que varía de 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹ y la cantidad de hidrógeno mezclado con la carga es de 50 a 5000 Nm³/m³.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de hidro craqueo se efectúa en al menos un reactor que funciona en un modo de lecho híbrido.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa c) de precipitación de la fracción pesada obtenida de la etapa b) se efectúa en presencia de un gas inerte y/o de un gas oxidante y/o de un líquido oxidante y/o de hidrógeno, preferentemente obtenido de la etapa de separación b).
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa d) de separación física se efectúa mediante al menos un medio de separación seleccionado entre un filtro, una membrana de separación, un lecho de sólidos filtrantes de tipo orgánico o inorgánico, una precipitación electrostática, un sistema de centrifugación, una decantación, una extracción mediante un tornillo sin fin.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que al menos una parte de la fracción denominada pesada obtenida en la etapa b) se fracciona mediante destilación atmosférica en al menos una fracción de destilado atmosférico que contiene al menos una fracción ligera de hidrocarburos de tipo nafta, queroseno y/o gasóleo y una fracción de residuo atmosférico.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la carga tratada se selecciona entre los residuos atmosféricos, los residuos de vacío obtenidos de la destilación directa, petróleos crudos, petróleos crudos reducidos, los aceites desasfaltados, resinas de desasfaltado, los asfaltos o breas de desasfaltado, los residuos obtenidos de procedimientos de conversión, extractos aromáticos obtenidos de cadenas de producción de

ES 2 728 566 T3

bases lubricantes, arenas bituminosas o derivados de las mismas, esquistos bituminosos o derivados de los mismos, tomados por separado o en combinación.

5 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 en el que la carga contiene al menos un 1 % de asfaltenos C7 y al menos 5 ppm de metales.

10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que las fracciones pesadas obtenidas de las etapas d) y/o e) y/o f) se mezclan con una o varias bases fluidas seleccionadas entre el grupo constituido por aceites de corte ligero de un craqueo catalítico, aceites de corte pesado de un craqueo catalítico, el residuo de un craqueo catalítico, un queroseno, un gasóleo, un destilado de vacío y/o un aceite decantado, el corte de destilado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para obtener un fuelóleo.

Figura 1

