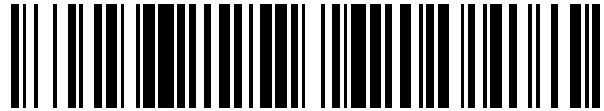


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 682**

51 Int. Cl.:

C10G 65/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/US2015/014235**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15123052**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15748819 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3105305**

54 Título: **Tratamiento de residuos de vacío y de gasóleo de vacío en sistemas de reactores de lecho en ebullición**

30 Prioridad:

12.02.2014 US 201414179083

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

17.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARORA, ARUN y
GREENE, MARVIN I.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 682 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

Tratamiento de residuos de vacío y de gasóleo de vacío en sistemas de reactores de lecho en ebullición

Campo de la divulgación

5 Las realizaciones descritas en esta memoria se refieren, en general, a procedimientos de hidroconversión, que incluyen procesos para mejorar residuos de vacío, gasóleo de vacío y otras fracciones de hidrocarburos pesados. Más específicamente, las realizaciones descritas en esta memoria se refieren al procesamiento de residuos de vacío y gasóleo de vacío en unidades de hidroconversión de residuos de lecho en ebullición y unidades de hidrocrackeo de lecho en ebullición, respectivamente.

Antecedentes

10 A medida que la demanda mundial de gasolina y otros productos de refinería de destilados, tales como el queroseno, el combustible para aviones y el diésel ha aumentado constantemente, ha habido una tendencia significativa hacia la conversión de compuestos de mayor punto de ebullición en compuestos de menor punto de ebullición. Para satisfacer la creciente demanda de combustibles destilados, las refinerías han investigado diversas reacciones, tales como el hidrocrackeo para convertir residuos, gasóleo de vacío (VGO) y otras materias primas del petróleo pesado en combustibles para aviones y diésel.

15 Los reactores trifásicos de lecho de goteo en los que un reactor cargado con partículas de catalizador heterogéneas y alimentado conjuntamente con hidrocarburos líquidos e hidrógeno gaseoso representan uno de los tipos de reactores clave utilizados en las industrias de refinería del petróleo y petroquímica. Los reactores de lecho de goteo tienen limitaciones en las velocidades de difusión de la fase gaseosa rica en hidrógeno en la fase de hidrocarburo líquido y la difusión de la fase de hidrocarburo líquido que contiene hidrógeno disuelto en la fase catalítica sólida. También existen dificultades para controlar los aumentos de temperatura, cargar el catalizador y la calidad variable del producto como resultado de la desactivación continua del catalizador durante un ciclo. También puede haber ensuciamiento/taponamiento del catalizador en las zonas de entrada, la atrición de las partículas de catalizador debido a las energías cinéticas del líquido que penetra y corrientes gaseosas junto con el taponamiento de la abertura de los poros de los sitios de catalizador activo.

20 Los reactores de lecho en ebullición son una consecuencia de la tecnología de hidrocrackeo en suspensión para materiales de alimentación residuales. Se han desarrollado catalizadores que exhibían una excelente selectividad por el destilado, una actividad de conversión razonable y una estabilidad para materiales de alimentación más pesados. Sin embargo, las tasas de conversión alcanzables por los diversos procesos son limitadas. No obstante, se desean procesos económicos para lograr altas conversiones de hidrocarburos.

25 El documento US 2009/288986 A1 describe un procedimiento de hidroconversión integrado para convertir alimentaciones de residuos atmosféricos o de vacío pesados y también convertir y reducir las impurezas en el producto líquido de gasóleo de vacío. Esto se consigue utilizando dos etapas de reacción de hidroconversión de residuos, dos separadores de vapor-líquido y al menos dos etapas de reacción de hidrocrackeo/hidrotratamiento de lecho en ebullición del destilado para proporcionar una alta tasa de conversión de los materiales de alimentación del residuo.

30 El documento US 2009/118556 A1 describe catalizadores impurificados en un soporte de zeolita/aluminosilicato mixto con un bajo contenido en macroporos, y procedimientos de hidrocrackeo/hidroconversión e hidrotratamiento que los emplean.

40 Sumario

45 En un aspecto, las realizaciones descritas en esta memoria se refieren a un procedimiento para mejorar los hidrocarburos residuales y los materiales de alimentación de destilado pesado. El procedimiento incluye poner en contacto hidrocarburos residuales e hidrógeno con un catalizador de hidroconversión de metal base no zeolítico en un primer sistema de reactor de hidroconversión en lecho en ebullición para producir un primer efluente. El primer efluente del primer reactor de hidroconversión de lecho en ebullición se fracciona para recuperar un producto líquido y un primer producto de vapor. El primer producto de vapor se pone en contacto con una corriente hidrocarbonada en una columna de absorción en contracorriente para formar un segundo producto de vapor y un segundo producto líquido. El segundo producto de vapor y un material de alimentación de destilado pesado se ponen en contacto con un catalizador de hidrocrackeo selectivo zeolítico en un segundo sistema de reactor de hidrocrackeo de lecho en ebullición para producir un segundo efluente. El segundo efluente procedente del segundo sistema de reactor de hidrocrackeo de lecho en ebullición se recupera y fracciona para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos. La corriente hidrocarbonada hierve en el intervalo de gasóleo atmosférico o de vacío.

55 En otro aspecto, realizaciones descritas en esta memoria se refieren a un sistema para mejorar los hidrocarburos del residuo y los materiales de alimentación de destilado pesado. El sistema incluye un primer reactor de hidroconversión de lecho en ebullición que contiene un catalizador de hidroconversión de metal de base no zeolítica para hacer reaccionar el material de alimentación del residuo e hidrógeno para producir un primer efluente, un primer

5 separador para separar el primer efluente y recuperar una fracción líquida y una fracción de vapor, una torre de absorción en contracorriente utilizando una corriente hidrocarbonada de la gama del gasóleo para recuperar una segunda fracción de vapor y una segunda fracción de líquido a partir de la fracción de vapor, un segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición que contiene un catalizador de hidrocrqueo selectivo zeolítico para hacer reaccionar el material de alimentación de destilado pesado, la segunda fracción de vapor e hidrógeno para producir un segundo efluente, una primera unidad de fraccionamiento para fraccionar el segundo efluente para recuperar una o más fracciones hidrocarbonadas.

Realizaciones descritas del procedimiento y del sistema se definen en las reivindicaciones dependientes.

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

10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un procedimiento para mejorar los materiales de alimentación de hidrocarburos de residuo y de destilado pesado de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria.

Descripción detallada

15 En un aspecto, realizaciones de esta memoria se refieren, en general, a procedimientos de hidroconversión, que incluyen procedimientos para hidrocrqueo de residuos, gasóleo de vacío y otras fracciones de hidrocarburos pesados. Más específicamente, las realizaciones descritas en esta memoria se refieren al procesamiento de un material de alimentación de hidrocarburos residuales en una primera unidad de hidroconversión de lecho en ebullición que contiene catalizadores de hidroconversión de metal base, separando el efluente para recuperar un
20 producto de vapor, y procesando el producto de vapor y gasóleo de vacío en una segunda unidad de hidrocrqueo de lecho en ebullición que contiene catalizadores selectivos de hidrocrqueo.

Los procedimientos de hidroconversión descritos en esta memoria pueden utilizarse para hacer reaccionar materiales de alimentación de hidrocarburos residuales y gasóleos de vacío en condiciones de temperaturas y presiones elevadas en presencia de hidrógeno y uno o más catalizadores de hidroconversión para convertir el
25 material de alimentación en productos de menor peso molecular con niveles de contaminante (tales como azufre y/o nitrógeno) reducidos. Los procedimientos de hidroconversión pueden incluir, por ejemplo, hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrocrqueo, hidrodesoxigenación, hidrodesmetalización, residuos hidrocarbonados de Conradson o hidroalfalización, etc.

Tal como se utiliza en esta memoria, las fracciones de hidrocarburos residuales, o expresiones similares que se refieren a hidrocarburos residuales, se definen como una fracción de hidrocarburos que tiene puntos de ebullición o un intervalo de ebullición por encima de aproximadamente 340°C, pero también podría incluir el procesamiento de crudo pesado completo. Los materiales de alimentación de hidrocarburos residuales que pueden utilizarse con los procedimientos descritos en esta memoria pueden incluir diversas corrientes de hidrocarburos de refinerías y otras, tales como residuos de petróleo atmosféricos o de vacío, aceites desasfaltados, brea de desasfaltador, torre
35 atmosférica hidrocrqueada o productos del fondo de torre de vacío, aceites de lodos fluidos craqueados catalíticamente (FCC), residuos derivados de uno o más aceites derivados del esquisto bituminoso, aceites derivados del carbón, betún de arenas bituminosas, aceites Tall, aceites crudos bio-derivados, aceites negros, así como otras corrientes de hidrocarburos similares, o una combinación de estos, cada una de las cuales puede ser corrientes de destilación directa, derivadas del proceso, hidrocrqueadas, parcialmente desulfuradas y/o
40 parcialmente desmetalizadas. En algunas realizaciones, las fracciones de hidrocarburos residuales pueden incluir hidrocarburos que tienen un punto de ebullición normal de al menos 480°C, al menos 524°C o al menos 565°C. Tal como se utiliza en esta memoria, los materiales de alimentación de destilado pesado, o expresiones similares referentes a hidrocarburos de destilado, se definen como una fracción hidrocarbonada que tiene puntos de ebullición o un intervalo de ebullición por debajo de aproximadamente 565°C. Materiales de alimentación de destilado pesado que pueden utilizarse con los procedimientos descritos en esta memoria pueden incluir diversas corrientes de refinerías y otras corrientes de hidrocarburos tales como gasóleos de petróleo, gasóleos de vacío de destilación directa, gasóleos de vacío hidrocrqueados, gasóleos de vacío procedentes de un procedimiento de hidroconversión de lecho en ebullición, aceites de petróleo derivados de uno o más aceites derivados del esquisto bituminoso, aceites derivados del carbón, betún de arenas bituminosas, aceites Tall, aceites crudos bioderivados, bio-derivados,
45 aceites negros, así como otras corrientes de hidrocarburos similares, o una combinación de estos, cada una de las cuales puede ser corrientes de destilación directa, derivadas del proceso, hidrocrqueadas, parcialmente desulfuradas y/o parcialmente desmetalizadas.

Realizaciones descritas en esta memoria pueden utilizar catalizadores de hidrocrqueo selectivos en sistemas de reactor de lecho en ebullición alimentado por destilado para hidrocrquear corrientes de gasóleo de vacío. Estos sistemas de reactor de lecho en ebullición pueden incluir catalizadores de hidrocrqueo selectivos que contienen zeolita cargados con componentes de hidrogenación metálicos. Los catalizadores pueden estar diseñados para tener buenas propiedades de fluidización y de resistencia a la atrición, así como propiedades de comportamiento selectivo de hidrocrqueo. Los sistemas de lecho en ebullición absorben el calor de la reacción a medida que la
55

entalpía de las corrientes de gasóleo entrantes y el lecho en ebullición funciona esencialmente en condiciones isotérmicas debido a la transferencia de calor (y masa) mejorada proporcionada por la energía de las bombas de ebullición. Una temperatura permisible que se extiende entre la alimentación de la corriente de gasóleo y la temperatura del lecho en ebullición isotérmico puede variar de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C, de aproximadamente 75 a aproximadamente 125 °C, o de aproximadamente 90 a aproximadamente 100°C. Además, el reactor de lecho en ebullición puede funcionar a temperaturas de catalizador sustancialmente uniformes durante todo el ciclo de funcionamiento, a diferencia de los reactores de hidro craqueo de lecho fijo típicos.

En algunas realizaciones, un sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición alimentado con residuos aguas arriba puede producir una corriente de vapor a alta temperatura/alta presión que puede alimentarse al sistema de hidro craqueo del lecho en ebullición alimentado con destilado. En realizaciones alternativas, los sistemas de lecho en ebullición múltiples pueden alimentar un sistema de recuperación de producto común.

En algunas realizaciones, el sistema de hidro craqueo selectivo de lecho en ebullición proporciona la eliminación de los calores exotérmicos de hidrogenación sin la necesidad de volver a comprimir y hacer recircular el gas rico en hidrógeno para su uso como enfriamiento en frío, tal como el que se practica en los reactores de hidro craqueo de lecho de goteo. El sistema de hidro craqueo selectivo de lecho en ebullición también puede utilizar catalizadores de hidro craqueo selectivos resistentes a la abrasión y fluidizables.

Realizaciones en esta memoria se refieren, en general, a un procedimiento para mejorar los hidrocarburos residuales y los materiales de alimentación de destilado pesado. El procedimiento puede incluir poner en contacto hidrocarburos residuales e hidrógeno con un catalizador de hidroconversión de metal base no zeolítico en un primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición para producir un primer efluente. El primer efluente del primer reactor de hidroconversión de lecho en ebullición puede fraccionarse para recuperar un producto líquido y un producto de vapor. El producto de vapor y los materiales de alimentación de destilado pesado pueden ponerse en contacto con un catalizador de hidro craqueo selectivo zeolítico en un segundo sistema de reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición para producir un segundo efluente. El segundo efluente puede recuperarse del segundo sistema de reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición y fraccionarse para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos. En otra realización, el producto de vapor recuperado se puede procesar en una columna de absorción para separar los productos de destilado medio antes del procesamiento ulterior en el segundo sistema de reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición.

En algunas realizaciones, se describe un procedimiento para mejorar los materiales de alimentación de destilado pesado, el procedimiento puede incluir poner en contacto el hidrógeno y los materiales de alimentación de destilado pesado con un catalizador de hidro craqueo selectivo zeolítico en un sistema de reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición para producir un efluente. El efluente procedente del sistema del reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición puede recuperarse y fraccionarse para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos. En otras realizaciones, un material de alimentación de hidrocarburos residuales e hidrógeno puede ponerse en contacto con un catalizador de hidroconversión de metal base no zeolítico en un segundo sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición para producir un segundo efluente que puede fraccionarse para recuperar un producto líquido y un producto de vapor. El producto de vapor puede alimentarse al sistema de reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición junto con el hidrógeno y destilado pesado.

Con referencia ahora a la Figura 1, un hidrocarburo residual 10, tal como residuo, se alimenta a un calentador 12. En el calentador 12, el hidrocarburo residual se calienta para producir una fracción de hidrocarburo residual 14 calentada que tiene una temperatura que varía de 250 a aproximadamente 360°C. Se puede alimentar una corriente de hidrógeno 16 a un calentador 18 para producir una corriente de hidrógeno 15 calentada que tiene una temperatura que varía de 250 a aproximadamente 520°C. En algunas realizaciones, se puede utilizar un solo calentador, pero pueden ser necesarias bobinas separadas. La fracción de hidrocarburo residuo 14 calentada y la corriente de hidrógeno 15 calentada se combinan y se pueden alimentar a un primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20, que puede incluir uno o más reactores de hidroconversión de lecho en ebullición, en los que los hidrocarburos e hidrógeno se ponen en contacto con un catalizador de hidroconversión para hacer reaccionar al menos una porción del hidrocarburo residuo con hidrógeno para formar hidrocarburos más ligeros, desmetalizar los hidrocarburos de la brea, separar el residuo de carbono de Conradson o convertir de otro modo el residuo en productos útiles.

Los reactores en el primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20 pueden funcionar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 600°C, de aproximadamente 300 a aproximadamente 500°C, de aproximadamente 350 a aproximadamente 475°C, y de aproximadamente 380°C a aproximadamente 450°C, presiones parciales de hidrógeno en el intervalo de aproximadamente 0,5 MPaa a aproximadamente 25 MPaa (de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 bara), de aproximadamente 2,5 MPaa a aproximadamente 20 MPaa (de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 bara), de aproximadamente 5 MPaa a aproximadamente 17,5 MPaa (de aproximadamente 50 a aproximadamente 175 bara) y de aproximadamente 7 MPaa a aproximadamente 15 MPaa (de aproximadamente 70 bara a aproximadamente 150 bara), y velocidades espaciales horarias de líquido (LHSV) en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 3 y de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 2,0 h⁻¹. Dentro de los reactores de lecho de hidroconversión en ebullición, el catalizador puede volver a mezclarse y mantenerse en

movimiento aleatorio mediante la recirculación del producto líquido. Esto se puede lograr separando primero el aceite recirculado de los productos gaseosos. El aceite puede recircularse entonces por medio de una bomba externa o, como se ilustra, por una bomba que tiene un propulsor montado en el cabezal inferior del reactor.

5 En los sistemas de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición, los catalizadores están sumergidos en un líquido y se mueven constantemente y chocan uno con otro. El movimiento de los catalizadores proporciona que las superficies externas del catalizador estén disponibles para el líquido de reacción en el que están suspendidas. Los sistemas del reactor de hidroconversión de lecho en ebullición pueden funcionar cerca de temperaturas de reacción isotérmicas. Las temperaturas de reacción isotérmicas pueden conducir a selectividades más altas para productos de destilado medio.

10 Las conversiones objetivo en el primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20 pueden ser al menos aproximadamente 50%, al menos 60% o al menos aproximadamente 70%, dependiendo del material de alimentación que se esté procesando. En cualquier caso, las conversiones objetivos deben mantenerse por debajo del nivel en donde la formación de sedimentos se vuelve excesiva y, con ello, evita la continuidad de las operaciones. La conversión puede definirse como la desaparición de materiales que hierven a más de al menos 15 480°C, o al menos 524°C, o al menos 565°C, en una destilación según la Norma ASTM D1160 para mezclas de hidrocarburos pesados. Además de convertir los hidrocarburos residuo en hidrocarburos más ligeros, la separación de azufre puede estar en el intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, la separación de metales puede estar en el intervalo de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 85% en peso, y la separación del residuo de carbono de Conradson (CCR) puede estar en el intervalo de aproximadamente 20 30% en peso a aproximadamente 65% en peso.

Las composiciones de catalizador de hidroconversión no zeolíticas que se pueden utilizar en el primer sistema de hidroconversión de lecho en ebullición 20 de acuerdo con realizaciones descritas en esta memoria son bien conocidas por los expertos en la técnica y varias están disponibles comercialmente de W.R. Grace & Co., Criterion Catalysts & Technologies, y Albemarle, entre otros. Catalizadores de hidroconversión no zeolíticos adecuados 25 pueden incluir uno o más elementos seleccionados de los Grupos 4-12 de la Tabla Periódica de los Elementos. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidroconversión no zeolíticos de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria pueden comprender, consistir en o consistir esencialmente en uno o más de níquel, cobalto, wolframio, molibdeno y combinaciones de los mismos, no soportados o soportados sobre un sustrato poroso, tal como sílice, alúmina, titania o combinaciones de las mismas. Según lo suministrado por un fabricante o como resultado de un proceso de regeneración, los catalizadores de hidroconversión no zeolíticos pueden estar en forma de óxidos de metales, por ejemplo. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidroconversión no zeolíticos se 30 pueden sulfurar previamente y/o acondicionar previamente antes de la introducción en el reactor o los reactores de hidroconversión de lecho en ebullición.

Después de la conversión en el primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20, los hidrocarburos parcialmente convertidos pueden recuperarse a través de la línea de flujo 22 como un efluente mixto de vapor/líquido y alimentarse a un sistema de fraccionamiento 46 para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos. El hidrocarburo parcialmente convertido en la línea de flujo 22 puede ser una mezcla de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y otros gases ácidos y una amplia gama de hidrocarburos hidrocraqueados que incluyen nafta, queroseno, combustible para aviones, diésel y materiales de la gama del gasóleo. Como se ilustra, el sistema de 40 fraccionamiento 46 puede utilizarse para recuperar una fracción de vapor 48 que contiene hidrógeno no convertido, gases ácidos e hidrocarburos volatilizados y un producto líquido 50. En algunas realizaciones, el producto líquido 50 puede reciclarse para un procesamiento adicional, tal como el primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20, u otras unidades de reacción. En otras realizaciones, el producto líquido 50 puede mezclarse con una fracción de corte para producir un fuelóleo.

45 El sistema de fraccionamiento 46 puede incluir, por ejemplo, un separador de alta presión y alta temperatura (HP/HT) para separar el vapor efluente de los líquidos efluentes. El vapor separado puede dirigirse a través de la compresión de gas de enfriamiento, purificación y reciclaje o, como se ilustra, puede procesarse primero a través de una torre de absorción 47 para separar los productos del destilado intermedios antes de ser alimentado al segundo reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición que contiene catalizadores de hidrocrqueo zeolíticos selectivos.

50 El producto líquido separado 50 del separador HP/HT se puede enviar y dirigir rápidamente a un sistema de destilación atmosférica (no mostrado) junto con otros productos destilados recuperados de la sección de enfriamiento y purificación de gases. Los productos del fondo de una torre atmosférica, tales como los hidrocarburos que tienen un punto de ebullición inicial de al menos aproximadamente 340°C, tal como un punto de ebullición inicial en el intervalo de aproximadamente 340°C a aproximadamente 427°C, pueden procesarse luego a través de un sistema de destilación en vacío para recuperar destilados en vacío. 55

Tal como se muestra en la Figura 1, la fracción de vapor 48 se envía a una torre de absorción 47 en donde puede ponerse en contacto a contracorriente con una corriente que contiene gasóleo 4 para absorber productos destilados medios producidos en el primer sistema de hidroconversión del reactor de lecho en ebullición 20 y contenidos en la fracción de vapor 48. Se genera una segunda corriente de vapor 49 que puede inclinarse en un contenido de 60 destilado medio. Una corriente 54 de gasóleo enriquecida con destilado medio puede enviarse a un fraccionamiento

aguas abajo en el que los destilados medios pueden recuperarse como productos y la corriente que contiene gasóleo puede reciclarse y mezclarse en la corriente que contiene gasóleo 4. La torre de absorción 47 puede ser cualquier tipo de dispositivo de transferencia de masas que incluye, pero no se limita a lechos empaquetados, torres de aspersión, torres de bandejas, columnas Scheibel, contactores de microcanales.

- 5 La segunda corriente de vapor 49 se mezcla con un material de alimentación de destilado pesado 52, tal como gasóleo de vacío (VGO), y se alimenta a un segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40, que puede incluir uno o más reactores de hidrocrqueo de lecho en ebullición, en donde el material de alimentación de destilado pesado 52 y el hidrógeno se ponen en contacto con un catalizador de hidrocrqueo selectivo para hidrocrquear al menos una parte del material de alimentación de destilado pesado 52 con hidrógeno para formar un
10 destilado medio e hidrocarburos más ligeros, o de lo contrario convertir el material de alimentación de destilado pesado en productos útiles. Al utilizar el hidrógeno en la fracción de vapor 49, se puede evitar un bucle de compresión de hidrógeno separado. En algunas realizaciones, se puede alimentar hidrógeno adicional, según sea necesario, a través de la corriente 60, que se puede combinar con la fracción de vapor 49 y el material de alimentación de destilado pesado 52. En algunas realizaciones, la fracción de vapor 49 puede mantener la presión
15 parcial en la entrada al segundo sistema de reactor de lecho de hidrocrqueo en ebullición 40 en un intervalo de aproximadamente 13,4 MPaa a aproximadamente 14,1 MPaa (de aproximadamente 134 a aproximadamente 141 bara). En algunas realizaciones, se puede proporcionar hidrógeno adicional al segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 que puede soportar un mayor rendimiento de material de alimentación de destilado pesado 52. En algunas realizaciones, se puede alimentar hidrógeno en exceso al primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20 y llevarlo a través de el proceso hasta el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40. Al utilizar la fracción de vapor 48 en el segundo sistema de reactor de lecho en ebullición 40 para proporcionar el requisito de hidrógeno, se proporciona un sinergismo de poder co-craquear sobre catalizadores de hidrocrqueo basados en zeolita selectivos tanto el material de alimentación de destilado
20 pesado 52 como los hidrocarburos hidrocrqueados que incluyen materiales de la gama del gasóleo desde el primer sistema de lecho en ebullición 20 a la fracción de vapor 49.

Los reactores en el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 pueden funcionar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 550°C, de aproximadamente 300°C a aproximadamente 500°C, de aproximadamente 350°C a aproximadamente 475°C y de aproximadamente 380°C a aproximadamente 430°C, presiones parciales de hidrógeno en el intervalo de aproximadamente 0,5 MPaa a aproximadamente 30 MPaa (de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 bara), de aproximadamente 2,5 MPaa a aproximadamente 25 MPaa (de aproximadamente 25 a aproximadamente 250 bara), de aproximadamente 5 MPaa a aproximadamente 20 MPaa (de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 bara) y de aproximadamente 7 MPaa a aproximadamente 17,5 MPaa (de aproximadamente 70 bara a aproximadamente 175 bara), y velocidades espaciales horarias de líquido (LHSV) en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4, de
30 aproximadamente 0,15 a aproximadamente 3 y de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 2,0 h⁻¹. En algunas realizaciones, las presiones parciales de hidrógeno en el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 serán aproximadamente iguales a o mayores que las de la corriente 49, dependiendo de la cantidad de hidrógeno de constitución 60 a medida que el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 funciona bajo la presión autógena, es decir, la presión sin ningún descenso de presión entre el sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición 20 y el sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40, aparte de lo que puede ocurrir por caídas de presión inducidas por flujo normal en el circuito de tuberías entre los dos sistemas de reactor. Dentro de los reactores de lecho en ebullición 20 o 40, el catalizador puede mezclarse y mantenerse en movimiento aleatorio mediante la recirculación del producto líquido. Esto se puede lograr separando primero el aceite recirculado de los productos gaseosos. El aceite puede recircularse entonces por medio de una
35 bomba externa o, como se ilustra, por medio de una bomba que tiene un propulsor montado en el cabezal inferior del reactor. En algunas realizaciones, el calor de la reacción se absorbe como la entalpía del material de alimentación de destilado pesado entrante 52 y el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 que funciona en condiciones isotérmicas debido a la transferencia mejorada de calor (y masa) proporcionada por la energía de las bombas de ebullición.

- 50 Las conversiones objetivo en el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 pueden ser al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 70% y al menos aproximadamente 80%, dependiendo del material de alimentación que se procesa. La conversión puede definirse como la formación de materiales que hierven a menos de aproximadamente 370°C en una destilación según la Norma ASTM D1160 para mezclas de hidrocarburos pesados. Además de convertir los hidrocarburos pesados en hidrocarburos más ligeros, las selectividades del destilado se pueden definir como el porcentaje en volumen de líquido (lv%) de cada una de las
55 cinco gamas definidas de combustibles destilados, dividido por el porcentaje de volumen de líquido total de los hidrocarburos más ligeros que hierven a menos de aproximadamente 370°C y que puede consistir en una selectividad de gama combustible para aviones de aproximadamente 40 a 80% de volumen de líquido; una selectividad de gama diésel de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 lv%; una selectividad de gama de nafta de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 lv%; y una selectividad de gama LPG de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 lv%.

Catalizadores zeolíticos útiles en el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40 pueden

incluir cualquier catalizador que contenga zeolita, útil para el hidrotreamiento y el hidrocrackeo de un material de alimentación de hidrocarburos. Un catalizador de hidrotreamiento que contiene zeolita, por ejemplo, puede incluir cualquier composición de catalizador zeolítico que pueda utilizarse para catalizar la hidrogenación de materiales de alimentación de hidrocarburos para aumentar su contenido en hidrógeno y/o separar contaminantes de heteroátomos. Un catalizador de hidrocrackeo zeolítico, por ejemplo, puede incluir cualquier composición de catalizador zeolítico que pueda utilizarse para catalizar la adición de hidrógeno a moléculas de hidrocarburo grandes o complejas, así como el crackeo de las moléculas para obtener moléculas más pequeñas de menor peso molecular.

Las composiciones de catalizadores de hidrotreamiento e hidrocrackeo que contienen zeolita para uso en el procedimiento de hidrocrackeo de gasóleo de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria son bien conocidas por los expertos en la técnica y varias están disponibles comercialmente de W.R. Grace & Co., Criterion Catalysts & Technologies, y Albemarle, entre otros. La disponibilidad y la elección de catalizadores robustos, activos y selectivos para el hidrocrackeo de residuos de vacío frente al hidrocrackeo de destilados atmosféricos y de vacío representa un área desafiante para las refinerías de petróleo desde dos puntos de vista. En primer lugar, si bien la mayoría de los catalizadores de hidrotreamiento e hidrocrackeo que contienen zeolita tienen una alta actividad y selectividad, no son lo suficientemente robustos y son sensibles a muchos contaminantes de alimentación que contienen hidrocarburos que dan como resultado el envenenamiento de sus sitios de catalizadores activos. Así, dichos catalizadores de hidroconversión que contienen zeolita no se han utilizado comercialmente para la hidroconversión de materiales de alimentación de residuos en vacío, cuyas últimas tienen concentraciones relativamente altas de venenos catalíticos, tales como organometálicos y precursores de coque. Si bien los residuos de vacío representan materiales de alimentación de oportunidad que tienen un valor económico relativamente bajo, su hidroconversión, específicamente su hidrocrackeo sobre catalizadores que contienen zeolita, conduciría a una situación poco económica con respecto al costo de los catalizadores de hidroconversión de constitución por barril de residuos de vacío que se procesan. Para poder manipular de manera rentable los contaminantes en los materiales de alimentación de residuos en vacío, los refinadores han recurrido al uso de catalizadores de hidroconversión no zeolíticos, de tipo amorfo, que son de un costo relativamente bajo y que pueden atrapar gran parte de los metales derivados de los componentes organometálicos y precursores de coque, p. ej., residuos de carbono de Conradson y, por lo tanto, producen gasóleos de vacío, gasóleos atmosféricos y destilados medios. Incluso con una etapa de hidroconversión de residuos en vacío inicial de este tipo, algunos gasóleos de vacío, especialmente los gasóleos de vacío pesados y los derivados de unidades de procesamiento térmico tales como los gasóleos de coquización, todavía contienen pequeñas cantidades de contaminantes metálicos, así como precursores de coque, estos últimos definidos por su contenido de compuestos aromáticos polinucleares pesados.

En segundo lugar, el hidroprocesamiento de estos materiales de alimentación de destilado pesado en reactores de hidrocrackeo de lecho fijo convencionales puede ser problemático con respecto al ensuciamiento/taponamiento de partículas de catalizador en las zonas de entrada de los reactores. El sistema descrito en esta memoria utiliza catalizadores de hidroconversión no zeolíticos de tipo amorfo de bajo costo para hidroprocesar residuos de vacío que contienen contaminantes en un primer sistema de reacción de hidroconversión de lecho en ebullición para producir destilados de gasóleo, el último de los cuales posteriormente se hidrocrackea sobre catalizadores de crackeo con contenido en zeolita activos, selectivos y fluidizables en un segundo sistema de reacción de hidrocrackeo de lecho en ebullición, en donde las condiciones de la reacción fomentan eficientemente las reacciones de hidrocrackeo deseadas de una manera más económica que la que se consigue en sistemas de reacción de hidrocrackeo de lecho en ebullición utilizando catalizadores de hidroconversión no zeolíticos.

Catalizadores de hidrocrackeo que contienen zeolita, adecuados, pueden incluir uno o más elementos seleccionados de los Grupos 4-12 de la Tabla Periódica de los Elementos. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidrocrackeo que contienen zeolita de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria pueden comprender, consistir en o consistir esencialmente en uno o más de níquel, cobalto, wolframio, molibdeno, platino, paladio y combinaciones de los mismos, no soportados o soportados sobre un sustrato poroso tal como H zeolita Y; H ZSM-5, mordenita, erionita o faujasita ultraestable, Beta zeolita, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, ZSM-34, tamiz molecular REY, tamiz molecular REHY, o combinaciones de los mismos. Según lo suministrado por un fabricante o como resultado de un proceso de regeneración, los catalizadores de hidrocrackeo pueden estar en forma de óxidos de metales, por ejemplo. Se pueden encontrar ejemplos de catalizadores de hidrocrackeo de gasóleo en vacío adecuados en los documentos US 5073530; US 5141909; US 5277793; US 5366615; US 5340563; US 6860986; y US 5069890. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidrocrackeo que contienen zeolita pueden estar previamente sulfurados y/o pre-acondicionados antes de la introducción en el reactor o los reactores de hidrocrackeo. En algunas realizaciones, los catalizadores de hidrocrackeo que contienen zeolita pueden tener una resistencia a la atrición económicamente viable en condiciones de hidrocrackeo selectivo de lecho en ebullición.

El segundo sistema de reactor de hidrocrackeo de lecho en ebullición 40 puede incluir catalizadores zeolíticos cargados con catalizadores de hidrocrackeo de metal base que tienen selectividades más altas en el intervalo de destilado medio. La pizarra producto del segundo sistema de reactor de hidrocrackeo de lecho en ebullición 40 puede incluir desde aproximadamente 57 % en vol. de combustible para aviones, aproximadamente 20 % en vol. de diésel, aproximadamente 20 % en vol. de nafta y aproximadamente 3 % en vol. de gas de petróleo licuado (LPG),

por ejemplo.

Después de la conversión en el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición 40, los hidrocarburos al menos parcialmente convertidos pueden recuperarse a través de la línea de flujo 68 como un efluente mixto de vapor/líquido, y enviarse para una recuperación adicional del producto.

- 5 En algunas realizaciones, el efluente 66 puede alimentarse a un sistema de fraccionamiento 146 para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos. En algunas realizaciones, el producto líquido separado 50 puede también ser dirigido y alimentado al sistema de fraccionamiento 146. Tal como se ilustra, el sistema de fraccionamiento 146 puede utilizarse para recuperar un gas de escape 148 que contiene los gases de hidrocarburos ligeros y sulfuro de hidrógeno (H₂S), una fracción de nafta ligera 150, una fracción de nafta pesada 152, una fracción de queroseno 154, una fracción de diésel 156, una fracción de gasóleo ligero de vacío 158 y una fracción de gasóleo pesado 160. La fracción de gasóleo ligero de vacío 158 o fracción de gasóleo pesado 160, tales como hidrocarburos que tienen un punto de ebullición inicial en el intervalo de aproximadamente 340°C a aproximadamente 427°C, pueden procesarse luego a través de un sistema de destilación en vacío para recuperar los destilados en vacío.

- 15 Tal como se describe arriba, las realizaciones descritas en esta memoria integran eficazmente la hidroconversión de residuos en vacío y el hidrocrqueo de gasóleo en vacío, extendiendo los rendimientos de los productos de destilado medio hidrotratados por encima de los que pueden alcanzarse por hidroconversión de residuos solo. Además, los mayores rendimientos se pueden lograr utilizando menos volumen de reactor catalítico en comparación con otros esquemas propuestos para lograr conversiones similares. Como resultado, las realizaciones descritas en esta memoria pueden proporcionar conversiones equiparables o superiores a productos seleccionados, al tiempo que requieren una menor inversión de capital. Además, las realizaciones descritas en esta memoria pueden utilizarse para producir un fuelóleo que tiene menos de 1 % en peso de azufre a partir de una alimentación de residuos con alto contenido de azufre mientras se maximiza la conversión global. Realizaciones pueden reducir el consumo de hidrógeno y permitir la adición de catalizador de constitución, sin tener que paralizar la planta, lo que conduce a tiempos del ciclo más largos.

- 25 Si bien la divulgación incluye un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, que se benefician de esta divulgación, apreciarán que se puedan idear otras realizaciones que no se aparten del alcance de la presente divulgación. Por consiguiente, el alcance debe estar limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar hidrocarburos residuales y materiales de alimentación de destilado pesado, comprendiendo el procedimiento:
- 5 poner en contacto hidrocarburos residuales (10) e hidrógeno (16) con un catalizador de hidroconversión de metal base no zeolítico en un primer sistema de reactor de hidroconversión en lecho en ebullición (20) para producir un primer efluente (22);
- fraccionar el primer efluente (22) del primer reactor de hidroconversión de lecho en ebullición (20) para recuperar un producto líquido (50) y un primer producto de vapor (48);
- 10 poner en contacto el primer producto de vapor (48) con una corriente hidrocarbonada (4) en una columna de absorción en contracorriente (47) para formar un segundo producto de vapor (49) y un segundo producto líquido (54);
- poner en contacto el segundo producto de vapor (49) y un material de alimentación de destilado pesado (52) con un catalizador de hidrocrqueo selectivo zeolítico en un segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición (40) para producir un segundo efluente (66);
- 15 recuperar el segundo efluente (66) a partir del segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición (40); y
- fraccionar el segundo efluente (66) a partir del segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición (40) para recuperar una o más fracciones de hidrocarburos (148-160),
- en el que la corriente hidrocarbonada (4) hierve en el intervalo de gasóleo atmosférico o de vacío.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende calentar los hidrocarburos residuales (10) e hidrógeno (16), antes de contactar con el catalizador.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los hidrocarburos residuales (10) se seleccionan de uno o más de crudos del petróleo, aceites de esquisto, betún de arenas bituminosas, aceites Tall, aceites negros, residuos orgánicos, líquidos derivados de biomasa o cualquier corriente de residuos de aceite pesado.
- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de alimentación de destilado pesado (52) se selecciona de uno o más de gasóleo atmosférico; gasóleo de vacío ligero; gasóleo de vacío pesado, gasóleo de coque pesado; aceite del ciclo FCC y aceite desasfaltado, derivados del petróleo, betún, queroseno, biomasa o fuentes de desecho orgánicas.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el material de alimentación de destilado pesado (52) es el gasóleo de vacío virgen separado de la parte superior del crudo del que se derivaron los hidrocarburos residuales (10).
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los hidrocarburos residuales (10) comprenden al menos residuos del petróleo atmosféricos o de vacío, aceites desasfaltados, brea de desasfaltador, torre atmosférica hidrocrqueada o productos del fondo de la torre de vacío, aceites de lodos fluidos craqueados catalíticamente (FCC), residuos derivados de aceites derivados del esquisto bituminoso, aceites derivados del carbón, aceites crudos bio-derivados, betún de arenas bituminosas, aceites Tall, aceites negros.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto en el primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición (20) comprende hacer funcionar el primer sistema de reactor de hidroconversión de lecho en ebullición (20) a temperaturas en el intervalo de 200°C a 600°C, presiones parciales de hidrógeno en el intervalo de 0,5 MPaa a 25 MPaa (de 5 bara a 250 bara), y velocidades espaciales horarias de líquido en el intervalo de 0,1 a 5.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto en el segundo sistema de reactor de hidrocrqueo de lecho en ebullición (40) comprende funcionar a temperaturas en el intervalo de 200°C a 550°C, presiones parciales de hidrógeno en el intervalo de 0,5 MPaa a 30 MPaa (de 5 a 300 bara), y velocidades espaciales horarias de líquido (LHSV) en el intervalo de 0,1 a 4.
- 45 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrocrqueo selectivo zeolítico comprende al menos uno de H zeolita Y; H ZSM-5, mordenita, erionita o faujasita ultraestable, zeolita USY, Beta zeolita, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, ZSM-34, tamiz molecular REY o tamiz molecular REHY.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el catalizador de hidrocrqueo selectivo zeolítico comprende, además, uno o más de cobalto, molibdeno, wolframio, níquel, platino o paladio.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente hidrocarbonada (4) es una corriente

hidrocarbonada derivada de una o más de las fracciones hidrocarbonadas recuperadas en un sistema de fraccionamiento.

12. Un sistema para mejorar los hidrocarburos del residuo y los materiales de alimentación de destilado pesado, comprendiendo el sistema:

- 5 un primer reactor de hidroconversión de lecho en ebullición (20) que contiene un catalizador de hidroconversión de metal de base no zeolítico para hacer reaccionar el material de alimentación del residuo (10) e hidrógeno (16) para producir un primer efluente (22);
- un primer separador (46) para separar el primer efluente (22) y recuperar una fracción líquida (50) y una fracción de vapor (48);
- 10 una torre de absorción en contracorriente (47) utilizando una corriente hidrocarbonada (4) de la gama del gasóleo para recuperar una segunda fracción de vapor (49) y una segunda fracción de líquido (54) a partir de la fracción de vapor (48);
- un segundo sistema de reactor de hidro craqueo de lecho en ebullición (40) que contiene un catalizador de hidro craqueo selectivo zeolítico para hacer reaccionar el material de alimentación de destilado pesado (52), la
- 15 segunda fracción de vapor (49) e hidrógeno (60) para producir un segundo efluente (66); y
- una primera unidad de fraccionamiento (146) para fraccionar el segundo efluente (66) para recuperar una o más fracciones hidrocarbonadas (148-160).

Figura 1

