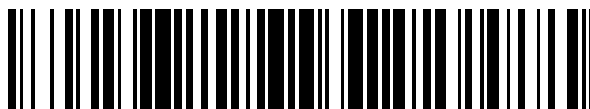


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 975**

51 Int. Cl.:

B01J 27/051 (2006.01)

B01J 29/78 (2006.01)

C10G 45/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2012 PCT/EP2012/067412**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034642**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2012 E 12756708 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2753424**

54 Título: **Sistema catalítico y proceso para la hidroconversión total de aceites pesados**

30 Prioridad:

08.09.2011 IT MI20111626

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

30.10.2020

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**MOLINARI, DANIELE;
BELLUSSI, GIUSEPPE;
LANDONI, ALBERTO y
POLLESEL, PAOLO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 790 975 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

Sistema catalítico y proceso para la hidroconversión total de aceites pesados.

La presente solicitud de patente se refiere a un sistema catalítico y un proceso para la hidroconversión total de aceites pesados.

5 Más específicamente, el objetivo del proceso es la conversión a combustibles de mezclas de hidrocarburos que tengan un punto de ebullición superior a 360 °C, por ejemplo, residuos de destilación atmosférica o al vacío de petróleo o aceites no convencionales (por ejemplo, aceites pesados, arenas bituminosas) o fracciones de hidrocarburos pesados con un punto de ebullición superior a 360 °C, producidas en procesos de conversión o separación de petróleo o aceites no convencionales o fracciones de los mismos (por ejemplo, desasfaltado, craqueo térmico, en lecho fijo o
10 hidroprocesamiento en lecho en ebullición, etc.). El proceso también se puede utilizar para la conversión de compuestos o mezclas de compuestos orgánicos producidos por la licuefacción del carbón o procedentes de lutitas petrolíferas, biomásas, polímeros, productos de desecho industriales o urbanos, posiblemente mezclados con las fracciones de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a 360 °C descrito anteriormente.

15 Las refinerías utilizan diversos procesos para la conversión de fracciones de hidrocarburos pesados en combustibles. Las características y aplicaciones son bien conocidas por los expertos en el campo de la refinería.

Los más ampliamente utilizados son la coquización, la reducción de la viscosidad y la conversión con reactores en lecho en ebullición. El residuo atmosférico se puede alimentar a la planta de FCC, como una fracción de la materia prima, y convertirse principalmente en destilados ligeros y olefinas. En los últimos años ha habido un interés creciente por los procesos de conversión de fracciones de hidrocarburos pesados con reactores de suspensión. Actualmente se
20 están realizando proyectos para la construcción de procesos en suspensión a escala industrial.

También hay aplicaciones que prevén el uso de plantas de hidroprocesamiento en lecho fijo. Estos tienen bajos niveles de conversión a combustibles y producen principalmente fueloil con un bajo contenido de azufre y metales. Este producto no solo tiene un bajo valor comercial sino también una baja absorción por parte del mercado y, en consecuencia, es un producto no deseado.

25 La cocción es un proceso bien conocido en el campo de la refinería en el que hay una conversión térmica de la materia prima de hidrocarburos. Las condiciones de reacción comprenden calentar la materia prima a temperaturas superiores a 500 °C. La conversión tiene lugar en diversos tambores de coque en paralelo en los que se acumula el coque formado. El coque producido representa una fracción significativa de la materia prima alimentada. Los destilados obtenidos son extremadamente aromáticos y olefínicos con contenidos relativamente altos de azufre y nitrógeno. Antes
30 de ser utilizados para la producción de combustibles comercializables, requieren un hidrotratamiento severo y costoso.

Los procesos térmicos menos severos, por ejemplo la reducción de la viscosidad y el craqueo térmico producen poco coque pero cantidades considerables de fueloil. Los rendimientos a los destilados son bajos y la calidad de los destilados producidos es pobre y, en cuanto a la coquización, requieren un hidrotratamiento severo.

35 Los procesos de FCC pueden tratar los residuos de destilación (por ejemplo, residuos de destilación atmosférica) alimentados a la planta como una fracción de la materia prima total. La conversión se lleva a cabo con un catalizador ácido sólido a una presión relativamente baja (cercana a la presión atmosférica). Los principales productos son gases de hidrocarburos saturados e insaturados y destilados ligeros. También se producen LCO minoritario, coque (depositado en el catalizador y esencialmente transformado en CO₂ durante la regeneración por combustión), un aceite en suspensión que contiene hidrocarburos pesados, productos catalizadores finos y posiblemente gasóleo pesado (HCO). Las principales características del proceso se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente
40 WO2010/110944.

En general, se sabe que los productos de los procesos de FCC contienen numerosos productos aromáticos y olefínicos junto con cantidades relativamente altas de azufre y nitrógeno con respecto a la materia prima. El catalizador se recicla al reactor después de la regeneración a través de la combustión de los compuestos orgánicos depositados por contacto
45 con un gas que contiene oxígeno.

Los procesos con reactores en lecho en ebullición pueden usarse para convertir fracciones pesadas de hidrocarburos, por ejemplo, residuos de destilación al vacío. En estos procesos, el catalizador está confinado dentro del reactor. Las partículas catalíticas generalmente se destruyen y, en cualquier caso, tienen dimensiones en el orden de milímetros para crear un lecho en ebullición en el reactor. Las partículas no pueden tener dimensiones excesivamente pequeñas,
50 de lo contrario serían transportadas con el líquido fuera del reactor. El catalizador se desactiva con el tiempo. Cuanto más pesada es la materia prima de partida, es decir, con una fracción alta que tiene un punto de ebullición que excede los 540 °C y/o una fracción alta de asfaltenos, mayor es la desactivación. Es por eso que el catalizador utilizado se sustituye periódicamente por catalizador fresco. El catalizador presente en el reactor es un catalizador de equilibrio con una actividad inferior a la del catalizador fresco.

55 La conversión de la fracción 540⁺ en este proceso está generalmente limitado a valores que van del 60 al 85 %. El aumento en la conversión provoca una mayor desactivación del catalizador junto con la posibilidad de ensuciamiento

en el equipo corriente abajo del reactor (por ejemplo, intercambiadores, fondos de las columnas de destilación, etc.). Por lo tanto, además de la producción de destilados, el proceso en lecho en ebullición produce una fracción significativa de fueloil.

Se han propuesto procesos para potenciar el rendimiento de las plantas en lecho en ebullición, en las que se agrega un catalizador en suspensión al sistema tradicional de lecho en ebullición. Como se indica en el documento US 7,815,870 y en el documento US 2008/0193345, el rendimiento del proceso se mejora porque el catalizador en suspensión permite una mejor conversión de la fracción de asfaltenos y reduce la tendencia de los compuestos no convertidos, los hidrocarburos residuales pesados, a causar ensuciamiento del catalizador en ebullición, el reactor y la formación de sedimentos corriente abajo de este último. Las mejoras en las actuaciones, sin embargo, son solo incrementales. Con este proceso, de hecho, no es posible obtener una alta conversión de la fracción con un punto de ebullición superior a 360 °C. En consecuencia, existe una producción significativa de fueloil y fracciones de VGO semimanufacturadas que requieren una conversión adicional en otras unidades de refinería.

Los procesos en suspensión han sido recientemente una fuente de interés para muchas compañías que operan en la industria de producción y refinería de aceites. Algunos proyectos de industrialización relacionados con estos procesos están en marcha.

Estos procesos en suspensión comprenden el tratamiento de la materia prima a una temperatura alta (420-460 °C) y una presión alta (160-200 barg). El catalizador o sistema catalítico se extrae y recicla al reactor, o se extrae y elimina como producto o subproducto. Todos estos procesos conducen a la producción de destilados ligeros, medios y pesados.

Algunos de ellos también producen fueloil, otros prevén una purga para eliminar los subproductos no deseados formados durante la reacción, por ejemplo, coque o compuestos similares de naturaleza predominantemente carbonosa.

Estos procesos en suspensión son capaces de limitar la formación de coque o compuestos similares, pero tienen una tasa de conversión relativamente baja. Además, la calidad de los productos obtenidos, especialmente si la conversión de la materia prima es total, requiere un tratamiento de mejora adicional con una gravedad relativamente alta.

Las corrientes de purga producidas, con tasas de flujo dentro del rango de 1-10 % de la materia prima, deben ser gestionadas y pueden representar un aspecto crítico importante y un coste adicional significativo.

Se puede encontrar un ejemplo de un proceso en suspensión para la conversión de fracciones de hidrocarburos pesados en el documento US 4,591,426. El sistema catalítico utilizado tiene una baja actividad de craqueo y una baja actividad hidrogenante. El sistema catalítico se deriva de "laterita de hierro" o "limonita" o mezclas de las mismas, posiblemente tratadas para aumentar la actividad. El rendimiento del proceso es pobre en términos de conversión a combustibles (pb 360-). En el Ejemplo 8, de hecho, el rendimiento para productos con un punto de ebullición inferior a 343 °C ha demostrado ser inferior al 37 % con respecto a la materia prima pesada alimentada al proceso. La calidad de los productos es baja bajo ambas condiciones indicadas como "baja severidad" (tab. 15) y bajo las indicadas como "alta severidad" (tab. 16). El producto líquido tiene un contenido de azufre superior o igual al 1.7 % en peso, contiene más del 3 % en peso de asfaltenos y más de 60 ppm en peso de vanadio. El catalizador se recicla sin regeneración corriente abajo del reactor o se puede regenerar y subsecuentemente reciclar, solamente después de la separación por filtración corriente abajo del desasfaltado. El catalizador se ve obligado a seguir el curso de la fracción de hidrocarburos pesados y, por lo tanto, a atravesar todas las unidades, lo que probablemente crea problemas operativos en las maquinarias y equipos (ensuciamiento por sedimentación, obstrucciones, erosión de órganos en movimiento, etc.).

Otra tecnología importante que utiliza un catalizador nanodisperso en un reactor en suspensión, se describe en las solicitudes de patente IT-MI200701044 e IT-MI200701044. Esta tecnología supera las principales limitaciones descritas anteriormente, pero el catalizador nanodisperso (normalmente molibdenita) tiene una baja capacidad de craqueo y, en consecuencia, en los procesos en suspensión, el craqueo es principalmente de naturaleza térmica (Applied Catalysis A: General, 204, 2000, página 215). Este aspecto implica grandes volúmenes de reacción; además, por la misma razón, la calidad de los productos obtenidos es tal que, con el fin de alcanzar las especificaciones comerciales y permitir la procesabilidad de los productos de acuerdo con los esquemas de refinería convencionales, se solicita el subsecuente hidrotratamiento a alta presión y temperatura, con un aumento adicional en los costes de inversión. Los catalizadores de hidrogenación en suspensión y los catalizadores de craqueo de muchas maneras tienen características complementarias, por lo tanto, se consideró interesante comenzar el desarrollo de un sistema capaz de combinar los valores de un sistema catalítico hidrogenante en suspensión con los de un catalizador con una función de craqueo, con el fin de obtener sinergias en el resultado catalítico global para la aplicación reivindicada.

Los residuos de destilación representan la porción menos valiosa de aceite. Su fracción en peso normalmente no es despreciable. Con el fin de maximizar la producción de combustible, su conversión es necesaria.

De esta manera, se potencia el rendimiento del combustible y se minimizan los subproductos, o productos menos valiosos, tales como el fueloil.

Adicionalmente, los procesos de conversión tradicionales producen gasóleos pesados (gasóleos para vacío) que, a su vez, deben además procesarse en otras unidades de la planta con el fin de transformarse en combustible. Por lo tanto, son productos semiacabados.

5 El documento EP 0543529 se refiere a un proceso para el tratamiento de fracciones del rango de ebullición de gasolina que contiene azufre que reduce el contenido de azufre sin una reducción o de otro modo con el aumento del número de octano de investigación (RON) y el rendimiento volumétrico.

El documento EP 0543529 divulga un proceso para mejorar una fracción de alimentación que contiene azufre que hierve en el rango de ebullición de la gasolina que comprende poner en contacto dicha fracción de alimentación con un catalizador de hidrotratamiento.

10 Dicho catalizador de hidrotratamiento comprende:

- a) una zeolita que tiene un Índice de Restricción de 1 a 12,
- b) un metal del Grupo VI, usualmente molibdeno o tungsteno
- c) un metal del Grupo VIII, usualmente níquel o cobalto, y
- d) un aglutinante o sustrato

15 bajo condiciones de hidrotratamiento tales como para producir un producto que comprende una fracción normalmente líquida que hierve en el mismo rango de ebullición que la fracción de alimentación, pero que tiene un contenido de azufre menor que, y un RON no menor que la fracción de alimentación.

20 El documento WO 02/08360 se refiere a un proceso para la mejora de las corrientes de hidrocarburos, en particular los que contienen impurezas de azufre que eliminan el azufre de las corrientes de hidrocarburos mientras se preserva el rendimiento y el número de octano.

El documento WO 02/08360 divulga un proceso para la mejora de las corrientes de hidrocarburos, que comprende:

- una primera etapa de hidrotratamiento poniendo en contacto dichos hidrocarburos con una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de hidrodesulfuración a temperatura y presión elevadas en presencia de hidrógeno, produciendo así un producto intermedio

25 - una segunda etapa en la que dicho intermedio se pone en contacto con una cantidad catalíticamente efectiva de un segundo sistema catalítico que tiene funcionalidad ácida que contiene al menos un material de tamiz molecular que pertenece a la familia MCM-22 y un componente metálico.

30 El documento WO 2009/149923 se refiere a un sistema catalítico para la hidroconversión de productos de aceite pesado, que aumenta el rendimiento de la reacción y específicamente un aumento en la conversión, en la desnitrogenación y desulfuración; o reduce la severidad del proceso con los mismos desempeños; finalmente permite la desmetalización y la reducción de coque. El documento WO 2009/149923 divulga un sistema catalítico para la hidroconversión de aceites pesados que comprende:

- un catalizador, que tiene una función hidrogenante, que contiene MoS_2 o WS_2 , o mezclas de los mismos en forma lamelar o un precursor soluble en aceite del mismo;

35 - un cocatalizador, que contiene una fase activa que promueve en particular el craqueo y/o desnitrogenación de la materia prima, que tiene partículas con dimensiones nanométricas o micrónicas, seleccionadas de catalizadores de craqueo y/o desnitrogenación.

40 Ahora se ha encontrado un nuevo sistema catalítico y un nuevo proceso de hidroconversión que permite tanto la conversión total de residuos de destilación sin la producción de subproductos o productos semiterminados (coque, fueloil, VGO), al mismo tiempo obteniendo altas tasas de conversión y por lo tanto volúmenes de reacción más bajos.

Los productos obtenidos son de alta calidad y, en cualquier caso, tienen un contenido mucho más bajo de azufre y nitrógeno con respecto a los obtenidos con los procesos utilizados actualmente. Los destilados obtenidos, como máximo, requieren un tratamiento de hidrogenación de baja severidad para alcanzar las especificaciones necesarias para ser utilizadas subsecuentemente para la producción de combustibles comerciales.

45 En la conversión de las fracciones de aceite pesado, los catalizadores tradicionales tienden a desactivarse extremadamente rápido, reduciendo así sus rendimientos. En los procesos en suspensión, el catalizador no se desactiva, pero la conversión es principalmente térmica y requiere altas temperaturas y grandes volúmenes de reacción. En los procesos en los que el catalizador desactivado se sustituye con catalizador fresco, el catalizador agotado se elimina del proceso como subproducto o producto de desecho y no se puede regenerar cuando se ha sometido a una deposición consistente en metales en funcionamiento.

50

En la presente invención, la regeneración de una parte del sistema catalítico en la planta misma, permite un alto intercambio de catalizador y, en consecuencia, una actividad promedio de la misma que es mucho mayor que la de las unidades de hidroprocesamiento tradicionales.

5 La alta actividad promedio del catalizador también permite una mejor calidad de los productos y la conversión total de las fracciones de hidrocarburos que tienen puntos de ebullición más altos que los de los combustibles comerciales.

El proceso no produce coque, fueloil, DAO, VGO y otros posibles cortes pesados, característicos de los procesos de conversión tradicionales.

10 La conversión total de las fracciones pesadas permite obtener combustible de los residuos de destilación, utilizando menos equipos con respecto a los ciclos operativos tradicionales en las refinerías, permitiendo así una reducción significativa en los costes de inversión y operación asociados con la producción de combustible.

El sistema catalítico objeto de la presente invención, que puede usarse para la hidroconversión de aceites pesados, se caracteriza porque comprende una mezcla de:

15 • un primer catalizador que tiene una función hidrogenante, que consiste en partículas sólidas de las cuales al menos el 95 % en volumen tiene un diámetro equivalente inferior a 20 μm , preferiblemente inferior a 10 μm , más preferiblemente inferior a 5 μm , que contiene uno o más sulfuros de metales de grupo VI y/o VIIIB, posiblemente preparados a partir de un precursor soluble en aceite del mismo y

20 • un segundo catalizador con una función de craqueo, que consiste en partículas sólidas de las cuales al menos el 90 % tienen un diámetro equivalente mayor que 5 μm y menor que 5 mm, preferiblemente mayor que 10 μm y menor que 1 mm, más preferiblemente mayor que 20 μm e inferior a 0.8 mm, que contiene un silico-aluminato amorfo y/o un silico-aluminato cristalino y/o una alúmina.

el diámetro equivalente promedio de las partículas sólidas del segundo catalizador es mayor que el diámetro equivalente promedio de las partículas sólidas del primer catalizador, preferiblemente mayor que al menos 30 μm , más preferiblemente mayor que al menos 50 μm .

25 Entre los sulfuros del metal del Grupo VI contenidos en el primer catalizador o que forman el primer catalizador de hidrogenación, los preferidos son MoS_2 y/o WS_2 y/o FeS_x , posiblemente preparados a partir de un precursor soluble en aceite del mismo.

En el caso del segundo catalizador de craqueo que contiene silico-aluminato cristalino, el mismo se selecciona preferiblemente de zeolita MCM-22 y zeolitas que tienen al menos un sistema de canales con un diámetro promedio mayor de 5 Angstrom (zeolitas de poro grande), más preferiblemente Beta zeolita y zeolita Y.

30 El segundo catalizador también puede ser un catalizador de FCC (Craqueo Catalítico Fluido).

La conversión se lleva a cabo gracias al uso de los dos catalizadores que tienen la tarea de proveer el sistema con dos funciones catalíticas diferentes, la primera con una función de hidrogenación catalítica y la segunda con una función de craqueo catalítico.

35 El primer catalizador generalmente forma un sistema en suspensión con el líquido en reacción y no es sometido a desactivación, mientras que el segundo catalizador muestra un deterioro más o menos gradual de su actividad de craqueo, dependiendo de las características de la materia prima de hidrocarburos y las condiciones operativas del reactor de conversión.

40 La desactivación es causada principalmente por la deposición de compuestos orgánicos. La deposición de los metales contenidos en la materia prima se limita a la presencia del primer catalizador. La separación de las dos funciones catalíticas en partículas sólidas independientes y con diferentes dimensiones (primer catalizador y segundo catalizador) permite su separación física y, por lo tanto, una gestión independiente en el proceso.

La acción combinada de los dos catalizadores crea una sinergia que permite obtener un mejor resultado con respecto al que se puede obtener utilizando catalizadores individuales.

45 El proceso para la hidroconversión de aceites pesados, un objeto adicional de la presente invención, comprende enviar aceite pesado a una etapa de hidrotratamiento realizada en uno o más reactores en paralelo, en fase en suspensión, usando el sistema catalítico descrito anteriormente, en presencia de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H_2S , obteniendo una corriente de productos en fase de vapor o líquido-vapor y extrayendo del fondo del reactor o reactores, en modo continuo o por lotes, una corriente líquida que contiene productos no convertidos junto con el catalizador del sistema catalítico utilizado,

50 siendo dicha corriente líquida extraída separada luego en una corriente clarificada primaria que contiene el primer catalizador, que se recicla al menos parcialmente para la etapa de hidroprocesamiento, y una corriente rica en el segundo catalizador, siendo este último regenerado en una etapa de regeneración y al menos se recicla parcialmente a la etapa de hidroprocesamiento.

La corriente primaria, clarificada antes de ser reciclada a la etapa de hidroprocesamiento, se puede separar al menos parcialmente en una corriente secundaria clarificada que contiene parte del primer catalizador y en una corriente sólida que contiene parte del primer catalizador, posibles metales inicialmente presentes en el aceite pesado alimentado, y posiblemente parte del segundo catalizador, siendo esta corriente clarificada secundaria reciclada al menos

5 parcialmente, preferiblemente completamente, a la etapa de hidroprocesamiento.

Al menos parte de la corriente rica en el primer catalizador, obtenida de la separación de la corriente clarificada primaria, puede ser la corriente de purga del primer catalizador y los metales contenidos en la materia prima de hidrocarburos alimentada al reactor.

10 La corriente rica en el segundo catalizador puede ser posiblemente secada antes de ser regenerada en la etapa de regeneración.

Antes de ser secada, la corriente rica en el segundo catalizador puede ser separada posiblemente, preferiblemente mediante la adición de solvente de lavado, en una corriente líquida que contiene parte del solvente de lavado y parte del primer catalizador, el cual se recicla a la etapa de hidroprocesamiento, y una corriente sólida/líquida que contiene parte del solvente y el segundo catalizador, siendo enviada solamente la última corriente a la etapa de secado y/o

15 regeneración.

Con este proceso, los productos de hidrocarburos obtenidos no requieren ningún tratamiento de conversión.

En el proceso, los catalizadores se extraen del reactor junto con una fracción del líquido de reacción. La mezcla se somete a operaciones de separación y lavado. El primer catalizador se recicla al reactor junto con una fracción del líquido de reacción. Las operaciones de separación y lavado no alteran su actividad catalítica hidrogenante. Una

20 fracción de los sólidos contenidos en esta corriente reciclada al reactor puede separarse mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido y purgarse, con el fin de controlar la fracción sólida dentro de esta corriente reciclada al reactor. Después del tratamiento de separación, lavado y secado, el segundo catalizador, que tiene una función de craqueo catalítico, se regenera por combustión con oxígeno (por ejemplo, oxígeno presente en el aire) para restaurar una parte o la totalidad de la actividad catalítica. El reciclado al reactor del segundo catalizador,

25 posiblemente con la adición de una porción de segundo catalizador fresco, permite que se mantenga un sistema catalítico activo en el entorno de reacción. Se puede purgar una parte alícuota del catalizador regenerado para controlar la actividad media de la corriente catalítica regenerada.

El uso de una función hidrogenante en suspensión permite una sinergia importante con el catalizador de craqueo. La función de hidrogenación elimina, o al menos reduce considerablemente, los venenos que disminuyen la actividad del catalizador de craqueo. De esta manera, el catalizador de craqueo muestra una mayor actividad y la mantiene durante un tiempo más largo con respecto a un proceso sin la función de hidrogenación. La hidrogenación de especies

30 moleculares que tienen un peso molecular más alto (fracción de la materia prima de hidrocarburos con un punto de ebullición normal superior a 500 °C) limita la deposición de compuestos orgánicos en el catalizador. Esto también permite limitar la pérdida de rendimiento (compuestos orgánicos o coque eliminados por combustión).

La deposición de especies orgánicas en el catalizador y su consiguiente combustión es comparable a una purga de compuestos orgánicos. Esta purga demuestra ser extremadamente selectiva ya que las moléculas que se depositan en y envenenan el catalizador son moléculas pesadas, ricas en nitrógeno. Estas moléculas son difíciles de convertir y, cuando se convierten, dan lugar a productos de baja calidad que son difíciles de hidrotratar debido a la alta naturaleza aromática y al contenido de nitrógeno.

Algunos procesos tradicionales usan un catalizador para el craqueo catalítico pero no con una función hidrogenante, por ejemplo, el Craqueo Catalítico Fluido (FCC). Con respecto al proceso catalítico y al sistema reivindicado, en este proceso, la ausencia de una función hidrogenante, la baja presión (<5 barg) y la alta temperatura de reacción (> 500 °C) conducen a una desactivación rápida del catalizador debido a la formación de coque y productos insaturados (olefinas) y con un alto contenido de compuestos aromáticos. En particular, el corte de gasóleo atmosférico (aceite de ciclo ligero, LCO) es de baja calidad para la producción de combustibles. Los productos obtenidos tienen un alto contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos con respecto al proceso catalítico y al sistema reivindicado. La fuerte tendencia de la materia prima a formar coque en el catalizador, la necesidad de vaporizar y/o subdividir finamente la materia prima, impide la alimentación de residuos de vacío puro o, en cualquier caso, una materia prima que consiste en una fracción mayoritaria de residuos de vacío.

Otros procesos tradicionales usan catalizadores con una función de craqueo e hidrogenante en la misma partícula catalítica, por ejemplo, hidro craqueo en lecho fijo. El catalizador utilizado no puede tratar materias primas que contengan compuestos aromáticos polinucleares o compuestos nitrogenados en concentraciones, por ejemplo, superiores a 50 ppm en peso.

Estos compuestos de hidrocarburos conducirían a un colapso de la actividad catalítica en poco tiempo y la necesidad de sustituir el catalizador. La alimentación de este proceso es típicamente un gasóleo para vacío hidrotratado. Con respecto al proceso y al sistema catalítico reivindicado, en consecuencia no es posible tratar materias primas pesadas (residuos atmosféricos o residuos de vacío). Cuando se desactiva, el catalizador para el hidro craqueo debe

descargarse y sustituirse con catalizador fresco. Este procedimiento requiere el apagado de la planta, la descarga del catalizador, la carga del reactor con catalizador fresco y la puesta en marcha de la planta.

- 5 Con el sistema catalítico y el proceso reivindicados, es posible la regeneración del catalizador de craqueo, junto con su uso inmediato en el reactor de conversión sin la necesidad de apagar la planta. Adicionalmente, el catalizador de hidrocrackeo no puede regenerarse y reutilizarse con el proceso descrito en el proceso reivindicado.

- 10 La conversión de fracciones pesadas tales como residuos atmosféricos y de vacío también se lleva a cabo con procesos con un catalizador en lecho en ebullición. Las partículas catalíticas esencialmente tienen solamente una función hidrogenante. La conversión de la materia prima se realiza principalmente por craqueo térmico. Con respecto al proceso reivindicado, los procesos comerciales de este tipo producen destilados pesados (gasóleos para vacío) y fueloil. Los destilados al vacío deben convertirse subsecuentemente en otras plantas de conversión. El fueloil es un producto que tiene un valor más bajo con respecto a los destilados destinados para la producción de combustibles. En el proceso reivindicado, los gasóleos para vacío y el fueloil no se producen sino que se convierten en el reactor en productos con un valor más alto. El catalizador sufre una pérdida de actividad con el tiempo y debe ser sustituido por un catalizador fresco. El catalizador extraído no se regenera y, por lo tanto, no puede reutilizarse en el proceso, sino que debe eliminarse o devolverse al proveedor. La calidad de los destilados ligeros y medios es inferior a la obtenida a través del proceso reivindicado.

- 15 La coquización de los residuos de destilación produce una cantidad importante de coque, ausente como producto en el proceso reivindicado, y los destilados producidos son extremadamente aromáticos y contienen un alto contenido de azufre, compuestos aromáticos y nitrógeno con respecto al proceso reivindicado. El rendimiento a destilados de coque es menor que el obtenido usando el proceso reivindicado.

- 20 El proceso reivindicado transforma una materia prima de hidrocarburos que tiene un bajo valor comercial en productos más valiosos.

- 25 La materia prima de hidrocarburos puede consistir en residuos de destilación de aceite atmosférico o de vacío (convencional o no convencional), gasóleo para vacío (VGO) producido por la destilación de aceite o productos provenientes de procesos de conversión de aceite o sus fracciones, aceite desasfaltado proveniente de desasfaltado con solvente unidades, residuos de destilación atmosférica o de vacío procedentes de procesos de conversión de aceite o sus fracciones.

Los productos consisten en hidrocarburos con un punto de ebullición normal inferior a 380 °C, además de subproductos que consisten principalmente en sulfuro de hidrógeno, amoníaco y vapor de agua.

- 30 La transformación de la materia prima en productos tiene lugar en uno o más reactores (preferiblemente idénticos) en paralelo por medio de reacciones de craqueo e hidrogenación llevadas a cabo en el mismo volumen de reacción gracias a la presencia de dos catalizadores (primer y segundo catalizador) que forman un sistema catalítico dual (catalizador dual) a temperaturas que varían de 360 a 480 °C y una presión total que varía de 80 barg a 200 barg.

- 35 Las mejoras en el proceso con un sistema catalítico de catalizador doble, con respecto al uso de catalizador único, se aprecian principalmente en todos o al menos algunos de los siguientes parámetros: productividad (materia prima transformada en la unidad de tiempo, dado un volumen del reactor), selectividad en productos (fracción en peso del producto con respecto al total de productos), contenido de azufre y nitrógeno de los productos destilados, estabilidad del segundo catalizador en términos de deposición de metales y compuestos carbonosos, características moleculares de los destilados y productos de LPG.

- 40 El sistema catalítico utilizado y el esquema de proceso original permiten obtener resultados, en términos de los parámetros mencionados anteriormente, lo que no sería posible utilizando solo uno de los catalizadores o con un esquema de proceso diferente.

- 45 El catalizador de hidrogenación contiene preferiblemente uno o más sulfuros metálicos. Los metales preferidos son Mo, W y Fe, considerados bien sea individualmente o en una mezcla. En el caso de Mo, la función hidrogenante consiste en MoS₂ dispuesto en láminas apiladas, que tienen dimensiones nanométricas, con menos de 6, y normalmente menos de 4, láminas apiladas. El diámetro equivalente promedio de las láminas de MoS₂ es inferior a 100 Å, usualmente inferior a 60 Å.

- 50 La concentración del metal utilizado, que se refiere solo a la fracción líquida en el reactor, es preferiblemente inferior a 100 moles Me/tonelada métrica de líquido, más preferiblemente inferior a 60 moles/tonelada métrica de líquido, incluso más preferiblemente inferior a 50 moles/tonelada métrica de líquido.

La concentración del segundo catalizador en la mezcla contenida en el reactor es preferiblemente inferior al 50 % en peso, más preferiblemente inferior al 45 % en peso, incluso más preferiblemente inferior al 40 % en peso.

La etapa de hidroprocesamiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que varía de 360 a 480 °C y a una presión que varía de 80 a 200 atmósferas.

La relación entre el segundo catalizador y el aceite pesado (cat/aceite) alimentado a la etapa de hidroprocesamiento, varía preferiblemente de 1 a 2000 kg/toneladas métricas de materia prima, más preferiblemente de 5 a 1000 kg/toneladas métricas de materia prima, incluso más preferiblemente de 50 a 700 kg/toneladas métricas de materia prima.

- 5 Ahora se proporciona una realización preferida de la presente invención, con la ayuda de las figuras 1 y 2, que no debe considerarse como limitativa del alcance de la invención.

La figura 1 muestra un esquema de bloques del proceso.

La figura 2 muestra un ejemplo de un esquema del proceso, más detallado con respecto a la figura 1.

- 10 El esquema del proceso en la figura 1 consiste en tres secciones principales: una sección de separación de los productos de reacción, una sección de separación de los catalizadores sólidos y una sección de regeneración del segundo catalizador.

- 15 La sección de reacción (R+S) consiste en uno o más reactores, todos iguales, con una configuración paralela si hay más de un reactor presente, y equipos, líneas de proceso y conexiones entre los mismos que permiten la extracción de los reactores y la separación de los productos (7) de posibles corrientes líquidas o gaseosas recicladas dentro de las secciones, y la extracción del reactor de una corriente que contiene los dos catalizadores y el líquido contenido en el reactor (11). La extracción de la corriente 11 del reactor puede realizarse en modo continuo o por lotes.

- 20 Las siguientes corrientes se alimentan en continuo a la sección de reacción (R+S): la materia prima de hidrocarburos (1), una corriente gaseosa rica en hidrógeno (2), el primer catalizador (3) o un precursor del mismo soluble en la materia prima. o en el líquido presente en el reactor. Todas o solo algunas de las diferentes corrientes pueden alimentarse directamente al reactor o reactores, ya sea total o solo una fracción de los mismos, mezclados antes de ser alimentados al reactor o reactores.

El primer catalizador es un catalizador de hidrogenación sólido disperso en el medio de reacción. El primer catalizador forma un sistema de suspensión junto con el líquido presente en el entorno de reacción.

- 25 Se agrega a la sección de reacción una corriente (15) que consiste en el segundo catalizador regenerado y el segundo catalizador fresco (6). La adición se puede hacer en modo continuo o por lotes.

- 30 La relación entre la corriente del catalizador 15 y la materia prima de hidrocarburos (gato/aceite) se puede variar para modular los efectos del craqueo catalítico en los resultados globales de la reacción. Es posible, por ejemplo, pero no exclusivamente, variar la productividad, la selectividad a los productos, las características de los destilados y productos de LPG y el contenido residual de azufre y nitrógeno de los productos líquidos. Los productos (7) que salen de la sección de reacción y separación, representados, por simplicidad, por una sola corriente en el esquema, están compuestos por al menos una corriente gaseosa rica en hidrógeno y que contiene gases de hidrocarburos que posiblemente pueden enviarse a una unidad de recuperación de hidrógeno, una o más corrientes de hidrocarburos que consisten en hidrocarburos líquidos bajo condiciones normales y una corriente de subproductos que consisten principalmente en sulfuro de hidrógeno, amoníaco, agua.

- 35 Considerando solo la corriente líquida bajo condiciones normales, o la suma de las corrientes líquidas bajo condiciones normales, que forma parte de la corriente global de productos (7) indicada en el esquema, al menos el 90 % en volumen está compuesto de hidrocarburos con un punto de ebullición inferior a 380 °C.

- 40 La corriente (11) se puede extraer del reactor en modo continuo o por lotes. Dicha corriente se envía a la sección de separación de los catalizadores sólidos (CS). En esta sección (CS), el segundo catalizador se separa, obteniendo una corriente clarificada primaria y una corriente rica en el segundo catalizador usando una técnica adecuada, o una combinación de técnicas, seleccionadas de las técnicas convencionales (sedimentación, filtración, centrifugación, etc.).

La corriente primaria clarificada puede ser reciclada al menos parcialmente al reactor (13), sin un tratamiento de separación adicional.

- 45 Es posible que se separe bien sea la totalidad o parte de la corriente clarificada primaria en una corriente que contiene todo o parte del primer catalizador (corriente rica en el primer catalizador) y una corriente clarificada secundaria que se alimenta al reactor por medio de un segundo tratamiento de separación, aplicando técnicas convencionales o combinaciones de estas (sedimentación, filtración, centrifugación, etc.). En el caso de un tratamiento de separación adicional de la corriente clarificada primaria o una parte de esta, la corriente rica en el primer catalizador forma la corriente de purga del primer catalizador (8) y el metal contenido en la materia prima de hidrocarburos alimentada al reactor.

Las operaciones de separación pueden realizarse mezclando a las corrientes del proceso un solvente adecuado (4). El solvente, si se usa, tiene la función de mejorar la separación de los catalizadores en la primera y/o segunda separación. El solvente puede ser un compuesto orgánico puro, por ejemplo, un hidrocarburo puro, o una mezcla de

compuestos orgánicos adecuados, por ejemplo, hidrocarburos. También puede ser una corriente producida por el proceso en sí mismo o una fracción de la corriente global de productos (7). Se puede llevar a cabo una recuperación del solvente en la sección de separación para generar un reciclaje interno que limite el consumo de solvente (4). En este caso, la corriente 4 es una composición solvente.

- 5 En la sección de regeneración (CR), la corriente (12) rica en el segundo catalizador puede posiblemente secarse, mediante técnicas convencionales, con un fluido de proceso adecuado (14) posiblemente retirado del equipo dentro del proceso, antes de ser enviado a la regeneración. Se obtiene una corriente líquida (16) del posible secado, que puede enviarse a la sección de reacción y separación (R+S) o a la sección de separación de los catalizadores (CS).

- 10 En la sección de regeneración, el segundo catalizador se regenera mediante la combustión de los compuestos orgánicos depositados en su superficie (superficie externa de las partículas y superficie interna de los poros) durante la reacción. La combustión se lleva a cabo en un reactor de regeneración mezclando aire (5), posiblemente calentado, con el segundo catalizador. La combustión elimina los compuestos orgánicos depositados en el segundo catalizador y produce una corriente gaseosa (9) compuesta principalmente de CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂, SO₂, SO₃, NO₂, NO con el posible arrastre de finos sólidos catalíticos. Esta corriente (9) es tratada de acuerdo con los procesos tradicionales de reducción de venenos/contaminantes comunes a los procesos de tratamiento de efluentes gaseosos procedentes de la combustión de compuestos orgánicos en general y en particular depositados en catalizadores sólidos.

- 15 El catalizador regenerado (17) recupera bien sea parcial o totalmente su actividad inicial. Se puede eliminar una alícuota del catalizador regenerado (10) para permitir la adición de catalizador fresco (6) (catalizador que aún no se ha utilizado y regenerado). La relación de segundo catalizador fresco/segundo catalizador regenerado se determina en relación con la actividad del segundo catalizador regenerado, con respecto al segundo catalizador fresco, y en relación con la actividad que se obtendrá en el reactor o reactores para la conversión de la materia prima

La figura 2 indica un ejemplo de un esquema de proceso que ilustra la invención, objeto de la solicitud de patente en cuestión, con mayor detalle con respecto a lo que se ilustra en la figura 1.

- 20 La materia prima (1) se alimenta al reactor (5). Una composición de un precursor soluble en aceite de un catalizador de hidrogenación en suspensión, por ejemplo un compuesto soluble en aceite de Mo, y/o W, y/o Fe y/u otro metal capaz de formar un catalizador de hidrogenación en suspensión en un entorno de reacción, se agrega a la corriente de hidrocarburos alimentada.

Una corriente de vapor (30) sale de la cabeza del reactor y pasa al aparato, o combinación de aparatos (37), y subsecuentemente se enfría en un sistema intercambiador de calor (31).

- 30 La fase líquida producida (TLP), que representa el producto líquido total (33), se separa de la fase gaseosa (34) en uno o más separadores (32) gas/líquido. El aparato, o combinación de aparatos, (37), es opcional, posiblemente tiene la función de controlar el punto de ebullición final de los hidrocarburos líquidos producidos en la sección de reacción. Esto se puede obtener, por ejemplo, lavando la corriente de vapor (30) con una corriente de hidrocarburos adecuada. La fracción de la corriente (30) con el punto de ebullición más alto se recicla al reactor junto con la corriente de hidrocarburos de lavado. Si no se implementa el equipo (37), el control del punto de ebullición final de la corriente líquida producida (33) podría lograrse con un equipo convencional para el fraccionamiento de las corrientes de hidrocarburos. La fracción de hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a los deseados se recicla luego al reactor (40).

- 35 La corriente gaseosa es tratada en una sección de la planta (35) adecuada para eliminar el sulfuro de hidrógeno y purgar una alícuota de gas (36) para mantener constante el porcentaje de hidrocarburos incondensables en el gas de reacción. Después de mezclarlo con una corriente de conformación H₂(2), la corriente de gas reciclado (4) se calienta a la temperatura deseada en un aparato no ilustrado en el dibujo antes de ingresar al reactor.

Una corriente de suspensión (6) que contiene el primer catalizador y el segundo catalizador se extrae del reactor.

- 40 Dicha corriente se separa en el separador (7) en una corriente primaria clarificada (13) que contiene el primer catalizador y una corriente rica en el segundo catalizador (9).

- 45 La corriente clarificada primaria (13) puede reciclarse completamente (42) al reactor de hidroprocesamiento (5) o una parte de esta (14) puede enviarse a un separador (20) adicional en el que una corriente clarificada secundaria se separa y recicla (16) al reactor de hidroprocesamiento (5) y una corriente de purga sustancialmente sólida (15) que contiene parte del primer catalizador y posiblemente metales contenidos en la materia prima y posiblemente parte del segundo catalizador.

- 50 Se agrega un solvente de lavado (8) a la corriente rica en el segundo catalizador (9) antes de ser enviado a un separador sólido-líquido adicional (12) del cual se separa una corriente líquida (10) que contiene el líquido de reacción junto con una parte del primer catalizador y parte del solvente de lavado que se recicla al reactor (5) y una corriente sólida-líquida (11) que contiene el segundo catalizador y parte del líquido de lavado que se seca (19) por medio del gas de secado (41)

Una corriente (17) que contiene el catalizador seco sale (19), el cual se envía al regenerador (26), en el que el catalizador se regenera con aire (24). El catalizador regenerado (27) se recicla, junto con el catalizador de conformación (29), al reactor (5) excepto por una purga (28). Se produce una corriente de gas agotado a partir de la regeneración del catalizador (25).

- 5 También sale una corriente (18) que contiene el gas de secado y parte del solvente de lavado (19), el cual se enfría en el intercambiador (21) y se separa en el separador (43) obteniendo el gas de secado (23) para ser reciclado a la etapa de secado después del calentamiento y una corriente que contiene parte del solvente de lavado (22) que se recicla al reactor.

Ejemplo 1: pruebas comparativas en un microrreactor

- 10 Este ejemplo muestra cómo el uso combinado de dos catalizadores crea una sinergia que permite rendimientos más altos que los obtenidos con catalizadores individuales separados.

Los datos proporcionados en la Tabla 1 se refieren a pruebas experimentales realizadas en una planta con un reactor que tiene un volumen total de 30 cm³ (volumen en suspensión en la reacción de 15 cm³). El sistema catalítico se agregó al comienzo de la prueba y se mantuvo en el reactor hasta el final de la prueba. La materia prima de hidrocarburos se alimentó en continuo al reactor por control de nivel de líquido. Una corriente gaseosa que consiste principalmente en hidrógeno e hidrocarburos ligeros incondensables, obtenida uniendo una corriente de gas reciclado y una corriente de H₂ de composición, se envió en forma continua al reactor junto con la materia prima. La concentración de H₂ en la corriente gaseosa global fue superior al 97 % en vol. La tasa de flujo de la corriente gaseosa global al reactor fue de 44 NI/h. Los productos presentes en la fase de vapor se extrajeron de la cabeza del reactor. La corriente de vapor que sale del reactor se enfrió y los líquidos condensados se recolectaron en un recipiente. Las pruebas se llevaron a cabo a 430 °C y a una presión parcial de hidrógeno de 125 bar.

La Tabla 1 indica las características de la materia prima utilizada.

Tabla 1: características de la materia prima utilizada

S	% en peso	2.56
N	% en peso	0.58
C	% en peso	86.0
H	% en peso	11.4
IBP	°C	246
10 %	°C	359
30 %	°C	452
50 %	°C	536
70 %	°C	620
80 %	°C	676
Asfaltenos (nC5)	% en peso	10.8
Ni	ppm en peso	32
V	ppm en peso	89

- 25 La Tabla 2 indica los resultados de las pruebas realizadas con tres sistemas catalíticos diferentes: el primer catalizador solo, el segundo catalizador solo y el sistema que comprende los dos catalizadores.

Las composiciones, dimensiones y cantidad de los dos catalizadores son las siguientes:

Primer catalizador (Cat-1): molibdenita (MoS_2), obtenida de un precursor soluble en aceite (Mo-octoato) premezclado con materia prima fresca, calentando la mezcla a la temperatura de reacción en presencia de hidrógeno. El catalizador está en forma de láminas nanodispersas. Las láminas son individuales o están apiladas con un grado de apilamiento promedio de menos de 4 y tienen un diámetro equivalente promedio inferior a 60 Å.

- 5 La molibdenita se dispersa en el líquido de reacción. Una fracción o la totalidad de la molibdenita puede interactuar con partículas sólidas orgánicas y se deposita en la superficie de estas. Además de la molibdenita dispersa, las partículas sólidas de base orgánica con molibdenita depositada, también participan en la acción hidrogenante. Más del 95 % en volumen del catalizador de hidrogenación en suspensión consiste en partículas sólidas con un diámetro equivalente inferior a 20 μm . En las pruebas indicadas en la Tabla 2 llevadas a cabo en presencia de Cat-1, la cantidad de Cat-1 utilizado se obtuvo con la adición de una cantidad de precursor soluble en aceite correspondiente a 45 μg de Mo.

Segundo catalizador (Cat-2) (porcentajes en peso): 22.8 % Si, 25.0 % Al, 2.3 % La, 0.5 % Ti, 0.3 % Fe, 0.2 % Na, el complemento al 100 % consiste en O.

- 15 Más del 90 % en volumen del segundo catalizador consiste en partículas sólidas con un diámetro equivalente superior a 20 μm . En las pruebas indicadas en la Tabla 2 realizadas en presencia de Cat-2, la cantidad de Cat-2 utilizado fue igual a 5.5 g.

Tabla 2: datos comparativos con diferentes sistemas catalíticos

		<u>Cat-1</u>	<u>Cat-2</u>	<u>Cat-1 + Cat-2</u>
Productividad (tasa de flujo de alimentación/reactor m^3)	kg/h m^3	130	220	220
S residual en el producto líquido total	ppm en peso	3400	9700	2100
N residual en el producto líquido total	ppm en peso	2244	382	136
Gas combustible	% en peso	2.5	3.0	2.4
GPL	% en peso	5.4	6.1	8.9
Destilados ligeros, C5-170°C	% en peso	11.7	18.7	19.9
Destilados medios, 170°C-370°C	% en peso	57.1	56.4	54.3
Destilados pesados, 370-430°C	% en peso	22.8	10.1	13.0
coque/hidrocarburos insolubles	% en peso	0.40	5.78	1.47

Los datos indicados en la Tabla 2 se refieren a pruebas que tienen una duración de 12 horas.

- 20 En el ejemplo descrito, se puede observar cómo el sistema de los dos catalizadores permite obtener mejores resultados con respecto a los sistemas individuales de catalizadores separados en lo que respecta a la calidad de los productos (menor contenido de S y N en el total líquido producido).

- 25 Cat-2 solo, mejora la productividad con respecto a Cat-1 solo, pero aumenta la formación de coque y/o compuestos orgánicos insolubles similares al coque. La adición del catalizador de hidrogenación (Cat-1) a Cat-2 no solo garantiza una mayor calidad de los productos en términos de azufre residual y nitrógeno, sino que también reduce la formación de compuestos carbonosos en el catalizador de craqueo (Cat-2). Esto permite mantener altas prestaciones catalíticas del sistema durante un período de tiempo más largo.

La separabilidad de los dos catalizadores, la regeneración del catalizador de craqueo y su reciclaje al reactor, permiten el hidrocrackeo de materias primas pesadas, tal como los residuos de destilación, directamente a los destilados.

Ejemplo 2: Prueba continua en una planta piloto: desempeño y calidad de los productos.

El proceso reivindicado también se probó en un reactor de mayor volumen. Se construyó una planta piloto con un reactor que tiene un volumen total de 500 cm³. El reactor puede funcionar con un volumen en suspensión de 300 cm³. La planta piloto también permite la adición y extracción del segundo catalizador (Cat-2) del reactor, obteniendo consecuentemente datos representativos del esquema de proceso reivindicado.

La Tabla 3 indica los resultados de una prueba representativa de un conjunto de condiciones operativas del proceso reivindicado. Los datos indicados en el presente ejemplo se obtuvieron a 430 °C y 125 bar de presión parcial de hidrógeno. Durante la prueba, una corriente de H₂ que tiene una pureza superior al 99 % en vol. se alimentó al reactor a una tasa de flujo de 50 NI/h.

Las características de la materia prima de hidrocarburos alimentados al reactor se describen en la Tabla 1.

Tabla 3: Datos de prueba continua en una planta piloto

Cat-2/aceite	g/g	0.10
Cat-2 en la suspensión en reacción	% en peso	35 %
Mo en la suspensión en reacción	ppm en peso	4000
Productividad (materia prima (tasa de flujo/ volumen de reacción)	kg/h m3	136.1
Selectividad a los productos		
H ₂ S	peso/ % en peso	2.5
Gas combustible	peso/ % en peso	3.6
GPL	peso/ % en peso	15.1
Destilados ligeros (C5-170°C)	peso/ % en peso	27.6
Destilados medios (170-380°C)	peso/ % en peso	48.7
Purga/pérdida en rendimiento	peso/ % en peso	2.5
S en TLP	ppm en peso	1550
N en TLP	Ppm en peso	110
HDS global	%	93.7 %
HDN global	%	97.5 %

En la Tabla 3, se puede observar cómo el grado tanto de desulfuración y desnitrógenación son altos. El líquido total obtenido (TLP) solo contiene unas pocas ppm de nitrógeno y una fracción muy baja de azufre. Con el fin de obtener productos que respeten las especificaciones relacionadas con el contenido de azufre, es suficiente un tratamiento de hidroterminado el cual requiera una baja severidad.

Los resultados indicados en el ejemplo derivan de una de las configuraciones posibles (conjunto de condiciones de operación) que puede tener el proceso.

La prueba se configuró para convertir la materia prima en destilados medios y ligeros. Los datos se refieren a las condiciones operativas en estado estable de la planta piloto. La prueba experimental duró 500 horas. La distribución de los productos y la productividad pueden controlarse fácilmente actuando sobre las condiciones operativas (cat-

2/aceite, tasa de flujo del gas reciclado al reactor, temperatura, presión total, porcentaje de catalizador en la suspensión presente en el reactor, etc.)

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico, que puede usarse para la hidroconversión de aceites pesados que comprende una mezcla de:

- 5 un primer catalizador, que tiene una función hidrogenante, que consiste en partículas sólidas de las cuales al menos el 95 % en volumen tiene un diámetro equivalente menor de 20 μm , que contiene uno o más sulfuros de metales del grupo VI y/o VIIIB, y un segundo catalizador, que tienen una función de craqueo, que consiste en partículas sólidas de las cuales al menos 90 % en volumen tienen un diámetro equivalente mayor que 5 μm y menor que 5 mm, que contienen un silicoaluminato amorfo y/o un silicoaluminato y/o alúmina cristalina en el que
- 10 el diámetro promedio equivalente de las partículas sólidas del segundo catalizador es mayor que el diámetro promedio equivalente de las partículas sólidas del primer catalizador.
2. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer catalizador consiste en MOS_2 y/o WS_2 , y/o FeS_x .
3. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer catalizador se obtiene a partir de un precursor soluble en aceite de metales del grupo VI y/o VIII B.
- 15 4. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el silico-aluminato cristalino se selecciona de zeolitas que tienen al menos un sistema de canales con un diámetro medio superior a 5 Angstroms.
5. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el silico-aluminato cristalino puede ser zeolita MCM-22.
- 20 6. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos 90 % en volumen de las partículas sólidas que forman el segundo catalizador tienen un diámetro mayor que 10 μm y menor que 1 mm.
7. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos el 90 % en volumen de las partículas sólidas que forman el segundo catalizador tienen un diámetro mayor que 20 μm y menor que 0.8 mm.
8. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos el 95 % en volumen de las partículas sólidas finas que forman el segundo catalizador tienen un diámetro menor que 5 μm .
- 25 9. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro promedio equivalente de las partículas sólidas del segundo catalizador es al menos 30 μm mayor que el diámetro promedio equivalente de las partículas sólidas del primer catalizador.
10. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro promedio equivalente de las partículas sólidas del segundo catalizador es al menos 50 μm mayor que el diámetro promedio equivalente de las partículas sólidas del primer catalizador.
- 30 11. Sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo catalizador puede ser un catalizador para FCC.
12. Un proceso para la hidroconversión de aceites pesados que comprende alimentar el aceite pesado a una etapa de hidroprocesamiento llevada a cabo en uno o más reactores de suspensión, en el que un sistema catalítico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 está presente como una mezcla en el mismo volumen de reacción, en presencia de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H_2S , obteniendo así una corriente de productos en fase de vapor o líquido-vapor, y extrayendo en el fondo, en forma continua o discontinua, una corriente líquida que contiene productos no convertidos junto con los dos catalizadores del sistema catalítico utilizado, siendo entonces dicha corriente líquida extraída separada en una corriente primaria clarificada que contiene el primer catalizador, que se recicla al menos parcialmente a la etapa de hidroprocesamiento, y una corriente rica en el segundo catalizador, que se regenera en una etapa de regeneración y se recicla al menos parcialmente a la etapa de hidroprocesamiento.
- 35 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que, antes de ser reciclado a la etapa de hidroprocesamiento, la corriente primaria clarificada se separa al menos parcialmente en una corriente secundaria clarificada y una corriente sólida que contiene parte del primer catalizador, posibles metales presentes en el aceite pesado alimentado y una posible parte del segundo catalizador, siendo solamente dicha corriente secundaria, clarificada al menos parcialmente reciclada a la etapa de hidroprocesamiento.
- 45 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que, antes de ser secada, la corriente rica en el segundo catalizador se separa, posiblemente mediante la adición de un solvente de lavado, en una corriente líquida que contiene parte del solvente de lavado y parte del primer catalizador, el cual se recicla a la etapa de hidroprocesamiento, y en una corriente sólido-líquido que contiene parte del solvente y el segundo catalizador, siendo enviada solamente dicha última corriente a la etapa de regeneración.
- 50

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la corriente rica en el segundo catalizador se seca antes de regenerarse en la etapa de regeneración.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la etapa de hidroprocesamiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de 360 a 480°C y a una presión que varía de 80 a 200 atmósferas.
- 5 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la relación entre el segundo catalizador y el aceite pesado alimentado a la etapa de hidroprocesamiento varía de 1 a 2,000 kg/tonelada métrica.

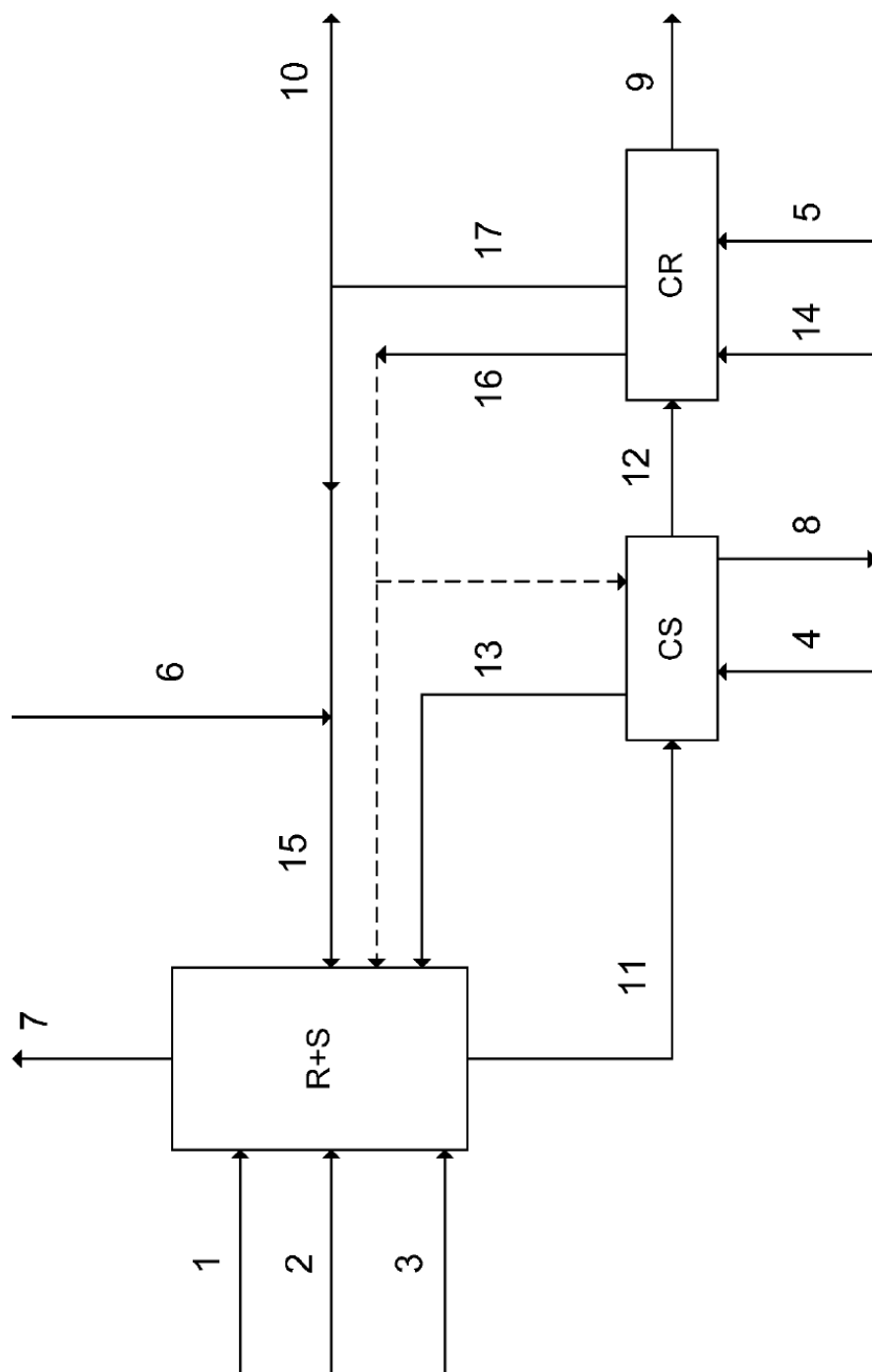


Fig. 1. Esquema de bloques general del proceso

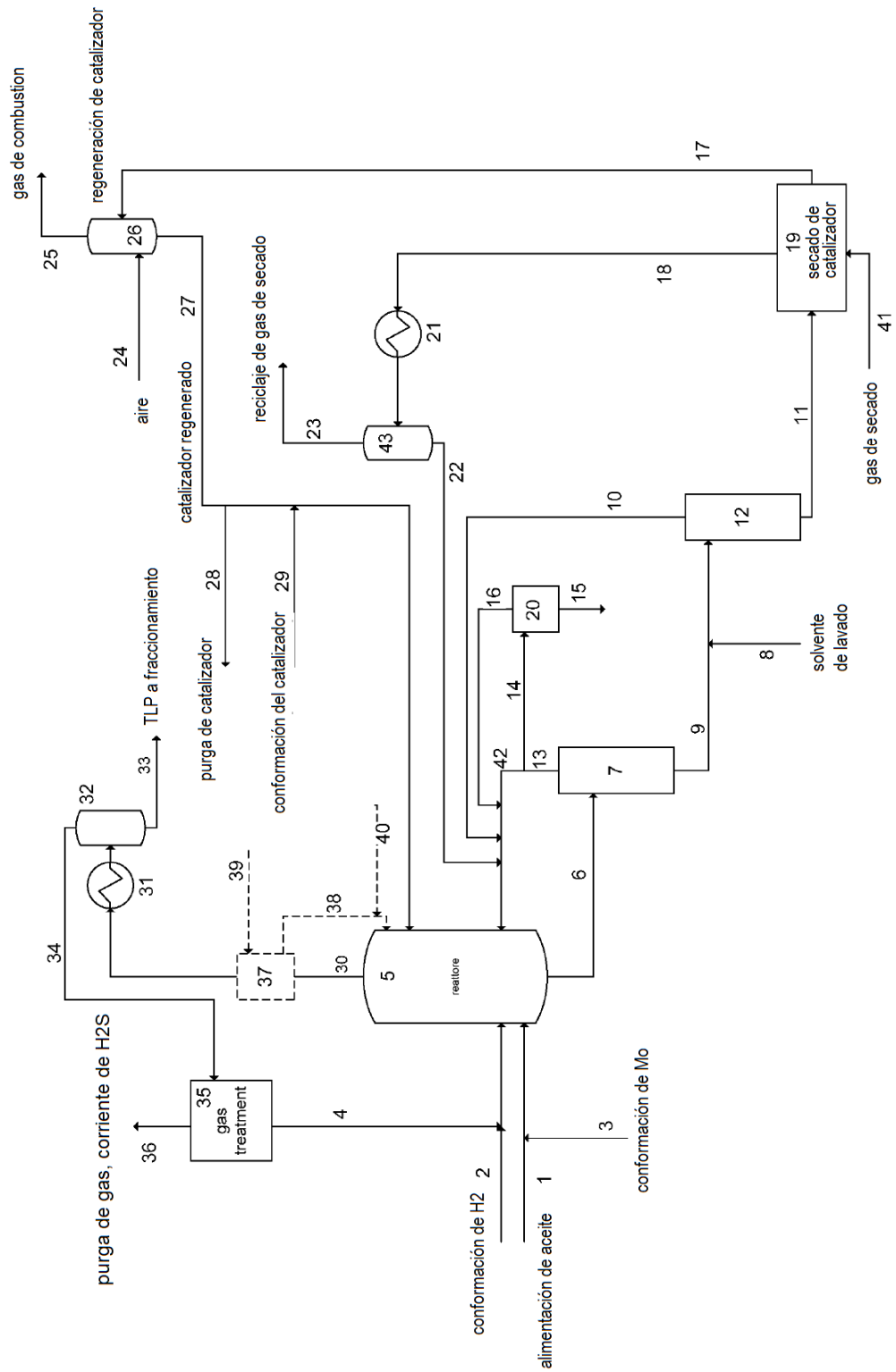


Fig. 2: Ejemplo de esquema del proceso