

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 954**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/28** (2006.01)

**B01J 23/883** (2006.01)

**B01J 29/70** (2006.01)

**C10G 45/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2009 PCT/EP2009/004193**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009 WO09149923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09761486 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2291238**

54 Título: **Sistema catalítico y proceso para la hidroconversión de productos de petróleo pesado**

30 Prioridad:

**11.06.2008 IT MI20081061**

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

**04.12.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BELLUSSI, GIUSEPPE;  
RISPOLI, GIACOMO y  
CARATI, ANGELA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 797 954 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 de productos de petróleo pesado

5 La presente invención se refiere a un sistema catalítico y el proceso para la hidroconversión de productos de petróleo pesado en el cual puede ser usado.

10 La conversión de materias primas de hidrocarburos pesados hasta destilados es un proceso complejo que involucra la reducción del peso molecular de los constituyentes de la materia prima, y un incremento en la relación H/C, lo cual puede ser obtenido mediante el retiro de carbono (procesos de rechazo de C) o adición de hidrógeno (procesos de adición de H). Generalmente los procesos térmicos tienen una pobre selectividad hacia la producción de destilados dado que, debido al hecho de que es necesario operar a elevadas temperaturas, producen elevadas cantidades de gases, adicionalmente desde luego a coque o alquitrán.

15 En los procesos de hidrogenación, la conversión de la materia prima hasta destilados es obtenida a través de la acción combinada de craqueo y reacciones de hidrogenación catalítica de los fragmentos reactivos. De esta manera, es posible controlar de manera efectiva la propagación de reacciones de radicales, sobre todo respecto a la condensación de productos aromáticos, disminuyendo así el problema de la formación de coque. La introducción de hidrógeno en el sistema permite también que se saturen las estructuras aromáticas y se retiren los heteroátomos, obteniendo así una elevada calidad de los destilados.

20 El uso de catalizadores soportados en procesos de hidroconversión de residuos y petróleos crudos pesados con reactores de lecho fijo/en ebullición, tiene un amplio estudio de caso. Estos son generalmente sistemas bifuncionales que consisten en alúmina como ligando y dos fases activas, una responsable por la actividad de craqueo y que puede ser introducida actuando sobre la composición del ligando ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) o con la adición de un segundo material que tiene sitios ácidos (arcilla o zeolita) y una responsable por la actividad de transferencia de hidrógeno, obtenida mediante funcionalización del vehículo con una mezcla adecuada de sulfuros de Mo (W)/Co (Ni).

25 El documento EP-1637224 describe catalizadores para la mejora en la calidad de mezclas de hidrocarburos, en reactores de lecho fijo que contienen una zeolita beta, un metal del grupo VIII, un metal del grupo VI y posiblemente, uno o más óxidos como un soporte. Cuando se usa un lecho fijo individual, es un catalizador individual que contiene dichos elementos, mientras en el caso de dos lechos fijos, se suministra un primer lecho que contiene zeolita beta y un segundo lecho que contiene metales de los grupos VIB y VIII con el soporte.

30 El documento EP-0543529 describe un catalizador individual para la mejora en la calidad de hidrocarburos que contienen azufre, el cual comprende una zeolita MCM-22, un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII con aglutinante o soporte.

35 El documento EP-1762606 describe catalizadores para la hidrosulfuración de alimentaciones de hidrocarburos, que contienen una zeolita beta, una combinación de Ni+Mo con un soporte. En una realización preferida, se suministra un primer lecho de un lecho de hidrot ratamiento que contiene elementos de los grupos VIII y de VI sin zeolita beta y un segundo lecho de catalizador de hidrot ratamiento con zeolita en su vehículo.

40 Por otro lado, las reacciones de craqueo promovidas por los sitios ácidos de zeolitas, también incrementan la tasa de formación de coque lo cual, junto con el elevado contenido de metales, asfaltenos y heteroátomos (azufre, nitrógeno, etc.), conduce inevitablemente a una rápida desactivación del catalizador.

45 A este respecto, el uso de catalizadores en fase de pasta líquida, menos sujeto a fenómenos de desactivación, puede representar la solución más adecuada para el hidrot ratamiento de cargas de petróleo pesado.

50 El uso de catalizadores dispersos en base a sulfuros de metales de los grupos V, VI y VIII (en particular Fe, Mo y V), introducidos en la materia prima para la mejora en la calidad de residuos, petróleos pesados y bitúmenes en la forma de precursores solubles en aceite (documento de EEUU nr. 5,288,681) o reformados ex-situ (documento de EEUU nr. 4,303,634), es conocido y ampliamente descrito por la literatura científica y de las patentes.

55 Sin embargo, la aplicación industrial de estas tecnologías, ha estado condicionada hasta ahora por la necesidad de mejorar los desempeños catalíticos y optimizar el ciclo de vida del catalizador, debido al elevado impacto en la economía del proceso.

60 A lo largo de los años, se han experimentado y propuesto diferentes variantes respecto al uso de diferentes clases de precursores y la síntesis ex-situ del catalizador, con objeto de mejorar su actividad específica.

65 En la mayoría de los casos, los sistemas catalíticos propuestos consisten en sulfuros de uno o más metales, capaces de promover las reacciones de hidrogenación/mejora en la calidad, mientras se promueven técnicamente los fenómenos de craqueo, y están inevitablemente asociados con la selección de condiciones de operación.

El uso de sistemas bifuncionales en fase de pasta líquida, con la presencia simultánea de funciones de hidrogenación y craqueo, podría combinar las ventajas de catalizadores para lechos fijos o en ebullición, con aquellas típicas de los procesos en pasta líquida, promoviendo de manera catalítica tanto reacciones de hidrogenación como de craqueo, maximizando la actividad catalítica y oponiéndose a la desactivación.

5

En este sentido, existen algunos ejemplos en la literatura de patentes:

Documento WO02059235 (EXXON), proceso de pasta líquida en dos pasos con catalizadores dispersos derivados de precursores solubles en aceite en el primer paso y Co-Mo, Co-Ni-Mo soportado sobre  $Al_2O_3$  en el segundo paso, en el que el vehículo puede ser combinado con US-Y o microvehículos ácidos. El primer paso de un recorrido, el segundo paso reciclando.

10

Documento US6712955 (EXXON), se describe la preparación de un catalizador para un proceso de hidrot ratamiento en pasta líquida de materias primas pesadas. El sistema consiste en metales de los grupos VI y VIII que pueden estar soportados sobre un sistema que tiene una función de craqueo, que consiste en materiales de zeolita (ZSM-5, Y, X, ALPO, SAPO).

15

WO0233029 (TEXACO), un proceso de pasta líquida con reciclaje, para la mejora de la calidad de petróleos pesados con catalizadores de Co-Mo o Ni-Mo soportados sobre  $Al_2O_3$ , el cual incluye promotores tales como zeolitas, halógenos, fosfuros, óxidos de metales alcalinotérreos.

20

US6755962 (CONOCO), una combinación de craqueo térmico y catalítico en un reactor simple de pasta líquida en contracorriente. El reactor está dividido en 3 áreas, con alimentación de líquido desde arriba en el área de fase de vapor, craqueo térmico en el área intermedia en fase líquida, craqueo catalítico en el área inferior donde está presente el catalizador de pasta líquida, mantenido en suspensión por el hidrógeno alimentado desde abajo. El líquido no convertido es reciclado a la tercera área. Se usa un catalizador de craqueo, que puede consistir en Fe, Co, Ni o Mo sobre zeolita.

25

Los catalizadores heterogéneos usados en tecnologías de lecho fijo o en ebullición, consisten en alúmina como ligando y dos fases activas, una responsable por la actividad de craqueo y que puede ser introducida actuando sobre la composición del ligando ( $SiO_2-Al_2O_3$ ) o con la adición de un segundo material que tiene sitios ácidos (arcilla o zeolita) y una responsable por la actividad de transferencia de hidrógeno, obtenida mediante funcionalización del vehículo con una mezcla adecuada de sulfuros de Mo (W)/Co (Ni). Estos sistemas ejercen una efectiva actividad de hidro craqueo, revelando sin embargo una pobre capacidad de activación del hidrógeno molecular y bloqueo de radicales libres y la formación de productos de alquitrán que pueden causar un deterioro rápido del catalizador o bloqueo de secciones de la planta. Esta limitación tiene consecuencias negativas significativas: no permite que los productos de reacción más pesados sean reciclados y limita de manera importante la posibilidad de incrementar la concentración de sólidos (significando coque y sus precursores, y sulfuros de metales de transición) en el medio de reacción. En procesos de lecho en ebullición, la máxima retención manejable de sólidos (determinada con HFT: Prueba de Filtración en Caliente) es inferior a 0.2% y son necesarias frecuentes intervenciones de mantenimiento, para retirar los depósitos de alquitrán formados en diferentes secciones de la planta.

30

35

40

Generalmente los catalizadores usados en procesos de pasta líquida consisten en una nanodispersión de cristalitas laminares de molibdenita ( $MoS_2$ ) que tienen dimensiones submicrónicas, generadas in-situ en el medio de reacción o ex-situ, por interacción de un compuesto adecuado de molibdeno con  $H_2S$  o con un sulfuro orgánico. Este material es extremadamente efectivo en la activación de hidrógeno y tiene óptimas propiedades como captor de radicales, limitando así la formación de alquitranes o resinas sobre la parte de compuestos orgánicos con una baja relación H/C. Por el contrario, la molibdenita, tiene una baja capacidad de craqueo, y por ello en procesos de pasta líquida la actividad de craqueo tiene esencialmente naturaleza térmica y en consecuencia está asociada estrictamente con las condiciones de operación, con repercusiones significativas sobre los rendimientos para cada paso individual. También se sabe que los procesos térmicos no son muy efectivos respecto al retiro de nitrógeno.

45

50

El elemento de innovación está representado por el uso actual de dos catalizadores con funciones complementarias, en una forma finamente dispersa, el cual junto con la tecnología desarrollada por esta memoria en el campo de procesos de pasta líquida para la conversión de residuos de petróleo, supera las principales limitaciones que hasta ahora han bloqueado el desarrollo de procesos de pasta líquida en una escala industrial. Respecto a los procesos del estado de la técnica, que usan catalizadores de lecho fijo para hidrot ratamiento o un catalizador individual en fase de pasta líquida que tiene sólo propiedades de hidrogenación, la adición del segundo catalizador con propiedades ácidas, o en cualquier caso que favorece el craqueo y HDN, permite un incremento en los desempeños del sistema de reacción bajo las mismas condiciones de operación (incremento en la conversión por paso, incremento en la eliminación de nitrógeno y de azufre) o reduce la severidad del proceso los mismos desempeños.

55

60

El uso del catalizador con una función ácida en fase de pasta líquida (dimensiones nanométricas) permite el incremento de su efectividad respecto a los procesos en los cuales se usa el catalizador con dimensiones tradicionales (dimensiones milimétricas).

65

5 Los dos catalizadores usados ejercen una acción sinérgica en el ambiente de reacción: el primero suministra una función de hidrogenación que permite la eliminación de metales de la materia prima, la eliminación de los heteroelementos (S, N) y la reducción en la formación de coque y compuestos orgánicos con la tendencia al envenenamiento de catalizadores ácidos mediante ensuciamiento, el segundo contiene una fase activa que esencialmente promueve el craqueo y eliminación de nitrógeno de la materia prima.

El sistema catalítico, objeto de la presente invención, que puede ser usado en la hidroconversión de petróleos pesados, es un sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1.

10 El catalizador puede contener también sulfuros de V, Ni y/o Fe.

El catalizador con una función de hidrogenación puede ser formado in situ por la reacción de un precursor de Mo soluble en aceite, con el S de la materia prima, formando laminillas de MoS<sub>2</sub> altamente dispersas, que, a medida que avanza la reacción, se enriquecen en los sulfuros de metales de transición que provienen de la materia prima.

15 Bajo condiciones de régimen, el catalizador parece ser un sistema complejo, que consiste en MoS<sub>2</sub> disperso en una matriz carbonácea, que contiene dominios cristalinos de sulfuros de V, Ni y Fe.

20 El cocatalizador está protegido de la acción de hidrogenación del primero, y puede mantener típicamente su actividad por un período más largo de tiempo, respecto a su uso en ausencia del catalizador de hidrogenación.

25 Cuando el cocatalizador consiste en zeolitas, éstas están dispersas de manera adecuada en el medio de reacción posiblemente contenido en el cocatalizador: preferiblemente, dichas zeolitas son seleccionadas de grupos de poro medio o grande, tales como Beta, Y, MCM-22, ZSM-12 y ZSM-5, ERS-10, ZSM-23; de acuerdo con la invención reivindicada, el cocatalizador es seleccionado de zeolitas Beta, Y y MCM-22.

Dicho cocatalizador puede contener también posiblemente óxidos o sulfuros de Mo.

30 El catalizador y cocatalizador están preferiblemente en una relación en peso que varía de 100:1 a 1:20, más preferiblemente de 75:1 a 1:10.

35 Ellos pueden estar presentes posiblemente en la misma partícula del sistema catalítico formado, es decir la totalidad del sistema catalítico que consiste en catalizador y cocatalizador puede estar soportada sobre las mismas partículas de vehículo.

40 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso de hidroconversión de petróleos pesados, orientado a la eliminación de su nitrógeno y su azufre, que comprende el envío del petróleo pesado a un paso de hidrot ratamiento en fase de pasta líquida, caracterizado porque usa el sistema catalítico descrito en la reivindicación 1.

En el proceso de acuerdo con la invención, corriente abajo del paso de hidrot ratamiento preferiblemente se realiza una separación de la corriente de efluente de dicho paso, en la cual al paso de hidrot ratamiento se recicla la fracción líquida más pesada separada, que contiene el catalizador y cocatalizador dispersos.

45 Preferiblemente los aceites pesados que van a ser tratados son seleccionados de petróleos crudos, petróleos crudos pesados, bitúmenes de arenas de alquitrán, residuos de destilación, cortes pesados de destilación, residuos de destilación desprovistos de asfalto, aceites vegetales, aceites derivados de carbón y esquistos de aceite, aceites obtenidos de la termodescomposición de productos residuales, polímeros, biomasas, destilados tales como VGO o aceites pesados de gas.

50 La concentración del catalizador de hidrogenación disperso en la materia prima, que comprende la corriente reciclada alimentada al paso de hidrot ratamiento, definida sobre la base de la concentración del metal o de los metales presentes, varía preferiblemente de 100 a 30,000 ppm.

55 El paso de hidrot ratamiento es ejecutado preferiblemente a temperaturas que varían de 350 a 480°C y presiones que varían de 800 a 220 atmósferas.

60 El proceso comprende la conversión de la materia prima a el(los) reactor(es) de pasta líquida en una sección de reacción, la separación de los productos líquidos (nafta, AGO, VGO) y productos gaseosos (gas combustible y LPG) en una sección de separación y fraccionamiento, y finalmente reciclaje de la fracción no convertida de la materia prima, al reactor. Los catalizadores no están confinados en el reactor, sino que siguen el flujo de la corriente líquida pesada, como sólidos dispersos en el sistema. De esta forma, tanto el catalizador como el cocatalizador son reciclados al reactor con la corriente no convertida.

65 Puede concebirse que una purga del ciclo de reacción estabiliza el desarrollo del contenido de metales y sólidos orgánicos en la planta. Se incluye una reposición de los dos materiales catalíticos, para mantener su concentración constante.

## ES 2 797 954 T3

El sistema de catalizador-cocatalizador puede ser aplicado también para la mejora en la calidad de destilados, tales como aceite de gas y aceite de gas al vacío.

- 5 Para un mejor entendimiento de la invención, se suministran los siguientes ejemplos, sin limitar la invención de ninguna manera.

Ejemplo 1: Mejora en la calidad de RV Ural en un microautoclave con agitación

- 10 La prueba, que debería ser considerada como un caso base de referencia, fue llevada a cabo usando Mo como catalizador (introducido como precursor soluble en aceite, junto con la materia prima).

Como materia prima se usa un residuo Ural de vacío, cuyas principales características están indicadas en la Tabla I abajo:

15

Tabla I - Principales propiedades de la materia prima RV URAL

Densidad a 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	1.0043
°API	9.4
Viscosidad 100°C (cSt)	1277
CCR (% en peso)	18.9
C (% en peso)	86.0
H (% en peso)	10.2
H/C (mol/mol)	1.4
N (% en peso)	0.57
S (% en peso)	2.60
Ni (ppm)	84
V (ppm)	262
Fe (ppm)	48
Mo (ppm)	Ausente
ASF C5 (%)	16.0
IBP-170°C (%)	0
170-350°C (%)	0
350-500°C (%)	6.5
500-FBP (%)	93.5

Las condiciones operativas usadas para la mejora de la calidad son:

20

Materia prima tratada	10 g
Concentración de Mo	6000 ppm en peso
Presión	160 bar
Temperatura de reacción	420°C
Tiempo de reacción	4 h

A continuación se indican el rendimiento hasta los productos, conversión y desempeños HDN/HDS:

H <sub>2</sub> S	Gas C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> -	NAP	AGO	VGO	DAO 500+	C5	ASF C5	Conv C5	ASF	Conv. 500+	HDN	HDS
------------------	--------------------	------------------	-----	-----	-----	----------	----	--------	---------	-----	------------	-----	-----

25

(continuación)

H <sub>2</sub> S	Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	NAP	AGO	VGO	DAO C5 500+	ASF C5	Conv ASF C5	Conv. 500+	HDN	HDS
% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso				
0.8	2.4	6.6	25.4	27.6	30.6	4.3	73	62	33	72

Ejemplo 2: mejora en la calidad de RV Ural en un microautoclave con agitación

5 La prueba fue llevada a cabo sobre RV Ural, usando Mo como catalizador (introducido como precursor soluble en aceite junto con la materia prima) y zeolita beta como cocatalizador (precalcinada a 500°C e introducida como polvo junto con el Mo), operando bajo las mismas condiciones operativas de la prueba 1. El promedio de tamaño de partícula de zeolita beta es 10 µm.

10

Materia prima tratada	10g
Concentración de Mo	6000 ppm en peso
Concentración de cocatalizador	4 % en peso
Presión	160 bar
Temperatura de reacción	420°C
Tiempo de reacción	4 h

A continuación se indican el rendimiento hasta productos, conversión y desempeños HDN/HDS:

H <sub>2</sub> S	Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	NAP	AGO	VGO	DAO C5 500+	ASF C5	Conv ASF C5	Conv. 500+	HDN	HDS
% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso				
1.0	3.4	6.3	26.5	26.9	30.1	3.8	76	63	42	72

15 Se observa un incremento en los desempeños HDN y para la conversión de los asfaltenos.

Ejemplo 3: Mejora en la calidad de RV Ural en un microautoclave en lote con agitación

20 La prueba fue llevada a cabo sobre RV Ural, bajo las mismas condiciones de operación de la prueba 1, usando zeolita MCM-22 como cocatalizador. El promedio de tamaño de partícula de la zeolita MCM-22 es 10 µm.

A continuación se indican el rendimiento hasta productos, conversión y desempeños HDN/HDS:

H <sub>2</sub> S	Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	NAP	AGO	VGO	DAO C5 500+	ASF C5	Conv ASF C5	Conv. 500+	HDN	HDS
% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso				
1.0	3.3	6.9	25.2	26.7	30.9	3.7	77	63	43	72

25 Los resultados obtenidos muestran en todos los casos una distribución similar de los productos y actividad de HDS, mientras, en cuanto se refiere a la actividad de HDN y conversión de asfalteno, se observaron incrementos en los desempeños para las pruebas llevadas a cabo en presencia de cocatalizador.

Ejemplo 4: Mejora en la calidad de alquitrán con ruptura de viscosidad en una planta piloto

30 La prueba fue llevada a cabo en una unidad piloto con un reactor de pasta líquida, en operación continua de acuerdo con el esquema típico, con reciclaje de la fracción pesada no convertida que contiene el catalizador, usando Mo (introducido como precursor soluble en aceite junto con la materia prima) y zeolita beta como cocatalizador (precalcinada a 500°C e introducida como una dispersión en una matriz adecuada de hidrocarburo). El promedio de tamaño de partícula de zeolita beta es 10 µm.

35

## ES 2 797 954 T3

Como materia prima se usó un alquitrán con ruptura de viscosidad, cuyas principales características se indican en la Tabla II abajo:

Tabla II - Principales propiedades de la materia prima de alquitrán con ruptura de viscosidad

5

Densidad a 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	1.056
Viscosidad 140°C (cSt)	146.1
CCR (% en peso)	32.5
C (% en peso)	85.4
H (% en peso)	8.8
H/C (mol/mol)	1.24
N (% en peso)	0.5
S (% en peso)	5.8
Ni (ppm)	77.7
V (ppm)	209
Fe (ppm)	31
Mo (ppm)	11.5
ASF C5 (%)	20
THFI (%)	0.2
IP-170°C (%)	-
170-350°C (%)	-
350-500°C (%)	9.8
500-FBP (%)	70.0

Las condiciones de operación usadas para la prueba son:

Materia prima tratada	2500 g/h
Concentración de Mo	6000 ppm en peso
Concentración de cocatalizador	4% en peso
Presión	144 bar
Temperatura de reacción	420°C

- 10 Se realizó una evaluación de los desempeños de la planta bajo condiciones estacionarias, en presencia del cocatalizador, sobre un período útil de 10 horas, comparando la calidad y distribución de los rendimientos de SCO (Aceite Crudo Sintético) logrados con los datos obtenidos bajo condiciones de proceso comparables.

Mo	Zeolita beta	H <sub>2</sub> S	Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	NAP	AGO	VGO	DAO 500+	C5	ASF C5	Conv 500+	Conv ASF C5	HDS	HDN
Ppm en peso	% en peso									%	%	%	%
3000	0	4.5	10.1	5.3	31.3	36.3	6.1		0.1	92.3	99.5	79	32
10000	0	5.8	10.2	5.2	35.7	35.7	3.5		0.1	95.7	99.5	90	51
4600	4	5.8	9.2	6.8	39.1	33.2	2.9		0.1	96.5	99.8	91	64

- 15 En cuanto se refiere a la distribución de producto, se observa una tendencia hacia el aligeramiento del sistema, con un aumento en el contenido de AGO, en detrimento de las fracciones más pesadas. La calidad del producto también parece tener efectos positivos, mostrando una reducción significativa en los contenidos de S y N, comparable a los resultados obtenidos cuando se opera en presencia de mayores concentraciones de Mo (12,000 ppm en peso).
- 20 Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención): mejora en la calidad de RV Ural en un microautoclave en lote con agitación, con a catalizador a base de Ni/Mo

## ES 2 797 954 T3

5 La prueba fue llevada a cabo sobre RV Ural, usando Mo como catalizador (introducido como precursor soluble en aceite junto con la materia prima) y un catalizador de hidroconversión a base de Ni-Mo (15% en peso de Mo y 5% en peso de Ni) soportado sobre alúmina como cocatalizador, operando bajo las mismas condiciones operativas de la prueba 1. El promedio de tamaño de partícula del cocatalizador es 30 µm.

Las condiciones de operación usadas son:

Materia prima tratada	10 g
Concentración de Mo	6000 ppm en peso
Concentración de cocatalizador	4% en peso
Presión	160 bar
Temperatura de reacción	420°C
Tiempo de reacción	4 h

10 Abajo se indican el rendimiento hasta productos, conversión y desempeños HDN/HDS:

H <sub>2</sub> S	Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	NAP	AGO	VGO	DAO C <sub>5</sub> 500+	ASF C <sub>5</sub>	Conv ASF C <sub>5</sub>	Conv. 500+	HDN	HDS
% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso				
0.8	2.4	6.3	26.3	27.2	30.5	3.5	78	64	40	81

15 Los resultados obtenidos muestran una distribución de producto y conversión de las fracciones pesadas similares al caso base (ejemplo 1), mientras hay una mejora en los desempeños de HDN y HDS y conversión de la fracción pesada 500°C+.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un sistema catalítico que puede ser usado para la hidroconversión de petróleos pesados en fase de pasta líquida, caracterizado porque comprende dos catalizadores con funciones complementarias, en una forma finamente dispersa:
- a. un catalizador, que tiene la función de agente de hidrogenación, que contiene MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> o mezclas de ellos en forma de laminillas;
- 10 b. un cocatalizador, que tiene tamaños de partícula nanométrico o micrónico, seleccionado de entre catalizadores para craqueo y/o eliminación de nitrógeno, en el que dicho cocatalizador es seleccionado de entre zeolitas Beta, Y y MCM-22.
- 15 2. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador y cocatalizador están en una relación de peso que varía de 100:1 a 1:70.
3. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador y cocatalizador están en una relación de peso que varía de 75:1 a 1:50.
- 20 4. Un proceso para la hidroconversión de aceites pesados, seleccionados de entre petróleos crudos, petróleos crudos pesados, bitúmenes de arenas de alquitrán, residuos de destilación, cortes pesados de destilación, residuos de destilación desprovistos de asfalto, aceites vegetales, aceites que se derivan de carbón y esquistos de aceite, aceites obtenidos de la termodescomposición de productos residuales, polímeros, biomasas, destilados tales como VGO o aceites pesados de gas, el cual comprende el envío del aceite pesado a un paso de hidrotratamiento en fase
- 25 de pasta líquida, caracterizado porque usa un sistema catalítico como se reivindica en por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3.
- 30 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que corriente abajo del paso de hidrotratamiento, se realiza una separación de la corriente efluente que abandona dicho paso, en el que la fracción líquida más pesada separada que contiene el catalizador y cocatalizador dispersos, es reciclada al paso de hidrotratamiento.
- 35 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración del catalizador de hidrogenación disperso en la materia prima, que comprende la corriente reciclada alimentada al paso de hidrotratamiento, definida sobre la base de la concentración del metal o metales presente(s), varía de 100 a 30,000 ppm.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el hidrotratamiento es efectuado a temperaturas que varían de 350 a 480°C y presiones que varían de 80 a 220 atmósferas.