



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

 $\bigcirc$  Número de publicación:  $2\ 266\ 896$ 

(51) Int. Cl.:

C10G 67/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 86 Número de solicitud europea: 03789342 .7
- 86 Fecha de presentación : **12.12.2003**
- 87 Número de publicación de la solicitud: **1572839** 87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**
- 🗿 Título: Procedimiento para la conversión de capas de alimentación pesadas tales como petróleos crudos pesados y residuos de destilación.
- 30 Prioridad: 20.12.2002 IT MI02A2713 08.04.2003 IT MI03A0692
- Titular/es: ENI S.p.A. Piazzale Enrico Mattei 1 00144 Roma, IT SNAMPROGETTI S.p.A. y ENITECNOLOGIE S.p.A.
- 45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 01.03.2007
- (12) Inventor/es: Montanari, Romolo; Marchionna, Mario; Panariti, Nicoletta; Delbianco, Alberto y Rosi, Sergio
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 01.03.2007
- (74) Agente: Curell Suñol, Marcelino

ES 2 266 896 T3

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

### DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión de capas de alimentación pesadas tales como petróleos crudos pesados y residuos de destilación.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de cargas de alimentación pesadas, entre ellas petróleos, bitúmenes de arenas petrolíferas, residuos de destilación y diversos tipos de carbón, que utiliza tres unidades principales del procedimiento: hidroconversión de la carga de alimentación utilizando catalizadores en fase dispersada, destilación y desasfaltado, conectadas y alimentadas convenientemente, con corrientes mixtas, constituidas por carga de alimentación y productos de conversión, una unidad de tratamiento posterior de los destilados ligeros, nafta y gasóleo, que se añade a dichas tres unidades principales.

La conversión de petróleos, bitúmenes de arenas petrolíferas y residuos petrolíferos en productos líquidos puede llevarse a cabo sustancialmente por medio de dos procedimientos: uno exclusivamente térmico, el otro mediante tratamiento de hidrogenación.

15

35

60

Los estudios actuales se centran principalmente en el tratamiento de hidrogenación, debido a que los procedimientos térmicos presentan problemas asociados a la eliminación de los productos secundarios, particularmente el coque (que también se obtiene en cantidades superior al 30% en peso respecto a la carga de alimentación) y a la mala calidad de los productos de conversión.

Los procedimientos de hidrogenación consisten en tratar la carga de alimentación en presencia de hidrógeno y de catalizadores adecuados.

Las tecnologías de hidroconversión actualmente en el mercado utilizando reactores de lecho fijo o de lecho en ebullición, y catalizadores consistentes generalmente en uno o más metales de transición (Mo, W, Ni, Co, etc.) soportados sobre sílice/alúmina (o material equivalente).

Las tecnologías de lecho fijo presentan problemas considerables en el tratamiento particularmente de cargas de alimentación pesadas que contienen porcentajes elevados de heteroátomos, metales y asfaltenos, debido a que estos contaminantes causan una rápida desactivación del catalizador.

Las tecnologías de lecho en ebullición se han desarrollado y comercializado para el tratamiento de estas cargas de alimentación; proporcionan rendimientos interesantes pero resultan complejas y costosas.

Las tecnologías de hidrotratamiento que funcionan con catalizadores en fase dispersada pueden proporcionar una solución atractiva a las desventajas de la utilización de tecnologías de lecho fijo o de lecho en ebullición. Los procedimientos de suspensión semisólida, de hecho, combinan la ventaja de una amplia flexibilidad para la carga de alimentación, con elevados rendimientos en términos de conversión y refinado, haciendo que sean, en principio, más simples desde un punto de vista tecnológico.

Las tecnologías de suspensión semisólida se caracterizan por la presencia de partículas de catalizador que presentan dimensiones medias muy reducidas y porque se encuentran efectivamente dispersadas en el medio: por ello los procedimientos de hidrogenación resultan más simples y más eficientes en todos los puntos del reactor. La formación de coque se reduce mucho y el refinado de la carga de alimentación es elevado.

El catalizador puede introducirse en forma de polvos con dimensiones suficientemente reducidas o en forma de precursor soluble en aceite. En este último caso, la forma activa del catalizador (generalmente el sulfuro metálico) se forma *in situ* mediante descomposición térmica del compuesto utilizado, durante la reacción misma o tras un pretratamiento adecuado.

Los constituyentes metálicos de los catalizadores dispersados generalmente son uno o más metales de transición (preferentemente Mo, W, Ni, Co o Ru). El molibdeno y el tungsteno presentan rendimientos mucho más satisfactorios que el níquel, el cobalto o el rutenio, y incluso mejores que el vanadio y el hierro (N. Panariti *et al.*, Appl. Catal. A: Gen. 204:203, 2000).

Aunque la utilización de catalizadores dispersados resuelve la mayoría de los problemas indicados para las tecnologías descritas anteriormente, todavía presenta desventajas asociadas principalmente al ciclo de vida del catalizador mismo y a la calidad de los productos obtenidos.

Las condiciones de utilización de estos catalizadores (tipo de precursores, concentración etc.) son, de hecho, extremadamente importantes tanto desde un punto de vista económico como también con respecto al impacto ambiental.

El catalizador puede utilizarse a una concentración reducida (unos pocos cientos de ppm) en una configuración "de una pasada", pero en este caso el refinado de los productos de reacción generalmente resulta insuficiente (A. Delbianco *et al.*, Chemtech, noviembre de 1995, 35). Al operar con catalizadores extremadamente activos (por ejemplo el molibdeno) y con concentraciones más elevadas de catalizadores (miles de ppm de metal), la calidad del producto obtenido resulta mucho mejor, pero resulta obligatorio realizar un reciclado del catalizador.

El catalizador que abandona el reactor puede recuperarse mediante separación del producto obtenido mediante hidrotratamiento (preferentemente desde el fondo de la columna de destilación, más abajo del reactor) por medio de procedimientos convencionales, tales como decantación, centrifugación o filtración (patentes US nº 3.240.718, nº 4.762.812). Parte de dicho catalizador puede reciclarse al procedimiento de hidrogenación sin tratamiento adicional. El catalizador recuperado utilizando los procedimientos de hidrotratamiento conocidos, sin embargo, normalmente presenta una actividad reducida respecto al catalizador fresco, haciendo que resulte necesaria una etapa apropiada de regeneración para restaurar la actividad catalítica y reciclar por lo menos parte de dicho catalizador en el reactor de hidrotratamiento. Además, estos procedimientos de recuperación del catalizador resultan costosos y también extremadamente complejos desde un punto de vista tecnológico.

10

Todos los procedimientos de hidroconversión descritos anteriormente permiten alcanzar niveles de conversión más o menos elevados dependiendo de la carga de alimentación y tipo de tecnología utilizada, pero en cualquier caso generan un residuo no convertido en el límite de estabilidad, denominado en la presente memoria alquitrán, que, dependiendo del caso, puede variar entre 15% y 85% de la carga de alimentación inicial. Este producto se utiliza para producir fuel-oil, bitúmenes, o puede utilizarse como carga de alimentación en procedimientos de gasificación.

20

Con el fin de incrementar el nivel global de conversión de los procedimientos de craqueo de los residuos, se han propuesto esquemas que comprenden el reciclado de cantidades más o menos significativas de alquitrán en la unidad de craqueo. En el caso de los procedimientos de hidroconversión con catalizadores dispersados en fase de suspensión semisólida, el reciclado del alquitrán también permite la recuperación del catalizador, en el mismo grado en que los mismos solicitantes en el documento IT 95A001095 describen un procedimiento que permite reciclar el catalizador recuperado en el reactor de hidrotratamiento sin necesidad de una etapa de regeneración adicional, obteniendo simultáneamente un producto de buena calidad sin producción de residuo (refinería de residuo cero).

25

Este procedimiento comprende las etapas siguientes:

30

 mezclar el petróleo o el residuo de destilación con un catalizador de hidrogenación adecuado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento en el que se carga hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H<sub>2</sub>S,

• enviar la corriente que contiene el producto de la reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada a una zona de destilación en la que se separan la mayoría de las fracciones volátiles (nafta y gasóleo),

35

• enviar la fracción de elevado punto de ebullición obtenida en la etapa de destilación a una etapa de desasfaltado, produciendo de esta manera dos corrientes, una consistente en aceite desasfaltado (DAO), consistiendo la otra de asfaltenos, catalizador en fase dispersada y posiblemente coque y enriquecido con metales procedentes de la carga de alimentación inicial,

40

 reciclar por lo menos el 60%, preferentemente por lo menos el 80%, de la corriente consistente en asfaltenos, catalizador en fase dispersada y posiblemente coque, rico en metales, en la zona de hidrotratamiento.

A continuación se descubrió, tal como se describe en el documento ITM/20011438, que, en el refinado de los petróleos o de los bitúmenes de arenas petrolíferas para formar mezclas complejas de hidrocarburos a utilizar como materia prima para procedimientos adicionales de conversión a destilados, pueden utilizarse diferentes configuraciones de procedimiento con respecto a las descritas anteriormente.

El procedimiento, descrito en el documento ITM/20011438 para la conversión de cargas de alimentación pesadas con la utilización combinada de las tres unidades de procedimiento siguientes: hidroconversión con catalizadores en fase de suspensión semisólida (HT), destilación o expansión instantánea (D), desasfaltado (SDA), se caracteriza porque las tres unidades operan sobre corrientes mixtas que consisten en carga de alimentación nueva y corrientes recicladas, mediante las etapas siguientes:

55

 enviar por lo menos una fracción de la carga de alimentación pesada a una sección de desasfaltado (SDA) en presencia de solventes, obteniendo dos corrientes, una consistente de aceite desasfaltado (DAO), consistiendo la otra de asfaltenos,

60

 mezclar los asfaltenos con la fracción remanente de carga de alimentación pesada no enviada a la sección de desasfaltado y con un catalizador de hidrogenación adecuado, y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento (HT) en el que se cargan hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H<sub>2</sub>S,

65

 enviar la corriente que contiene el producto de la reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada a una o más etapas de destilación o expansión instantánea (D), en las que se separan la mayoría de las fracciones volátiles, entre las que se encuentran los gases producidos en la reacción de hidrotratamiento, nafta y gasóleo,

• reciclar por lo menos el 60% en peso, preferentemente por lo menos el 80%, más preferentemente por lo menos el 95%, del residuo de destilación (alquitrán) o el líquido que sale de la unidad de expansión instantánea, que contiene catalizador en fase dispersada, rico en sulfuros de metal producido por desmetalación de la carga de alimentación, y posiblemente coque y diversos tipos de residuos carbonáceos, a la zona de desasfaltado.

Generalmente resulta necesario llevar a cabo un lavado de la corriente de asfalteno que sale de la sección de desasfaltado (SDA) para garantizar que estos elementos no se acumulen excesivamente en el reactor de hidrotratamiento y, en el caso de desactivación del catalizador, para eliminar parte del catalizador que se sustituye por catalizador fresco. Sin embargo, éste generalmente no es el caso debido a que el catalizador mantiene su actividad durante un periodo largo; sin embargo, debido a que resulta necesario llevar a cabo un lavado por los motivos indicados anteriormente, debe evidentemente agotarse parte del catalizador, aunque esté lejos de encontrarse completamente desactivado. Además, aunque los volúmenes de la corriente de lavado (entre el 0,5% y el 4% con respecto a la carga de alimentación) son extremadamente limitados en comparación con otras tecnologías de hidrotratamiento, todavía crean considerables problemas relacionados con su utilización o eliminación.

La solicitud descrita resulta particularmente adecuada cuando las fracciones pesadas de mezclas complejas de hidrocarburos producidas mediante el procedimiento (fondo de la columna de destilación) deben utilizarse como carga de alimentación para plantas de craqueo catalítico, tanto el hidrocraqueo (HC) como el craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).

La acción combinada de una unidad de hidrogenación catalítica (HT) con un procedimiento de extracción (SDA) permite la producción de aceites desasfaltados con un contenido reducido de contaminantes (metales, azufre, nitrógeno, residuo carbonáceo) y que por lo tanto pueden tratarse con mayor facilidad en procedimientos de craqueo catalítico.

Un aspecto adicional que debe considerarse, sin embargo, es que la nafta y la gasóleo producidas directamente por la unidad de hidrotratamiento todavía contienen numerosos contaminantes (azufre, nitrógeno, ...) y en cualquier caso deben reprocesarse para obtener los productos finales.

Ahora se ha descubierto que tanto el procedimiento descrito en el documento ITM/20011438 y también el procedimiento descrito en el documento ITM/19951095 pueden mejorarse adicionalmente mediante la inserción de una sección adicional de tratamiento posterior secundario de hidrogenación de la fracción  $C_2$  de 500°C, preferentemente la fracción  $C_5$  de 350°C.

La sección de tratamiento posterior secundario de hidrogenación consiste en el hidrotratamiento adicional de la fracción C<sub>2</sub> de 500°C, preferentemente la fracción C<sub>5</sub> de 350°C, derivada de la sección del separador de presión elevada situado más arriba de la destilación.

El documento US-A-4.640.762 da a conocer un procedimiento para la conversión de residuos pesados mediante la utilización combinada de las tres unidades de procedimiento siguientes:

hidroconversión con catalizadores en la fase de suspensión semisólida (HT),

destilación o expansión instantánea (D),

desasfaltado (SDA),

30

45

50

que comprende las etapas siguientes:

mezclar la carga de alimentación pesada y la corriente que contiene asfaltenos obtenida en la unidad de desasfaltado con un catalizador de hidrogenación adecuado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento (HT) en el que se carga hidrógeno,

enviar el corriente que contiene el producto de la reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada a una o más etapas de destilación o de expansión instantánea (D), en las que las diferentes fracciones procedentes de la reacción de hidrotratamiento se separan,

reciclar por lo menos parte del residuo de destilación (alquitrán) o líquido que abandona la unidad de expansión instantánea, que contiene el catalizador en la fase dispersada, rica en sulfuros metálicos producidos mediante desmetalación de la carga de alimentación y posiblemente coque, a la zona de desasfaltado (SDA) en presencia de solventes, obteniendo dos corrientes, una consistente en aceite desasfaltado (DAO) y la otra que contiene asfaltenos.

El procedimiento, objetivo de la presente invención, para la conversión de cargas de alimentación pesadas seleccionadas de entre petróleos, residuos de destilación, aceites pesados procedentes del tratamiento catalítico, alquitranes térmicos, bitúmenes procedentes de arenas petrolíferas, diversos tipos de carbones y otras cargas de alimentación de elevado punto de ebullición de origen hidrocarburo conocidos como aceites negros, mediante la utilización combinada de las siguientes tres unidades de procedimiento: hidroconversión con catalizadores en fase de suspensión semisólida (HT), destilación (D), desasfaltado (SDA), que comprende las etapas siguientes:

- mezclar por lo menos parte de la carga de alimentación pesada y/o por lo menos la mayor parte de la corriente que contiene asfaltenos obtenida en la unidad de desasfaltado con un catalizador de hidrogenación adecuado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento (HT) en la que se carga hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y H<sub>2</sub>S,
- enviar la corriente que contiene el producto de reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada a una o más etapas de destilación o expansión instantánea (D), en las que las diferentes fracciones procedentes de la reacción de hidrotratamiento se separan,
- reciclar por lo menos parte del residuo de destilación (alquitrán) o el líquido que sale de la unidad de expansión instantánea, que contiene el catalizador en fase dispersada, rico en sulfuros de metal producidos mediante desmetalación de la carga de alimentación y posiblemente coque, a la zona de desasfaltado (SDA) en presencia de solventes, opcionalmente también con alimentación de por lo menos una fracción de la carga de alimentación pesada, obteniendo dos corrientes, una consistente de aceite desasfaltado (DAO) y la otra conteniendo asfaltenos, caracterizado porque la corriente que contiene el producto de reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada, antes de enviarse a una o más etapas de destilación o de expansión instantánea, se someten a una etapa previa de separación a alta presión con el fin de obtener una fracción ligera y una fracción pesada, enviando únicamente la fracción pesada a dicha etapa o etapas de destilación (D).

La fracción ligera obtenida por medio de la etapa de separación de alta presión puede enviarse a una sección de hidrotratamiento, produciendo una fracción más ligera que contiene gas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S y una fracción más pesada que contiene nafta hidrotratada y gasóleo.

La inserción de la sección de tratamiento posterior secundario de hidrogenación de la fracción C<sub>2</sub> de 500°C, preferentemente la fracción C<sub>5</sub> de 350°C, explota la capacidad de esta fracción, junto con el hidrógeno a una presión relativamente elevada, que es aproximadamente la del reactor de hidrotratamiento, permitiendo la obtención de las ventajas siguientes:

- permite la producción, partiendo de cargas de alimentación de aceite extremadamente ricas en azufre, de combustibles en línea con las especificaciones más severas sobre el contenido de azufre (< 10 a 50 ppm de azufre) y mejorados con respecto a otras características del gasóleo diesel, tales como densidad, contenido de hidrocarburo poliaromático y número cetano,
- los destilados producidos no adolecen de problemas de estabilidad.

El tratamiento posterior de hidrogenación en un lecho fijo consiste en la separación preliminar del efluente de reacción del reactor de hidrotratamiento (HT) por medio de uno o más separados que funcionan a presión y temperatura elevadas. Mientras que la parte pesada, extraída del fondo, se envía a la unidad de destilación principal, la parte extraída en la parte superior, una fracción  $C_2$  de 500°C, preferentemente una fracción  $C_5$  de 350°C, se envía a una sección de tratamiento secundario en presencia de hidrógeno, disponible a presión elevada, en la que el reactor es un reactor de lecho fijo y contiene un catalizador típico de desulfuración/desaromatización, con el fin de obtener un producto que presenta un contenido de azufre mucho menor y también niveles menores de nitrógeno, una densidad total menor y, simultáneamente, respecto a la fracción de gasóleo, un número incrementado de cetanos.

La sección de hidrotratamiento está constituida normalmente por uno o más reactores en serie; el producto de este sistema seguidamente puede fraccionarse adicionalmente mediante destilación para obtener una nafta totalmente desulfurada y un gasóleo diesel dentro de las especificaciones para el combustible.

La etapa de hidrodesulfuración con un lecho fijo generalmente utiliza catalizadores típicos de lecho fijo para la hidrodesulfuración de gasóleos; este catalizador, o posiblemente también una mezcla de catalizadores o un conjunto de reactores con diferentes catalizadores que presentan diferentes propiedades, refine considerablemente la fracción ligera, reduciendo significativamente el contenido de azufre y de nitrógeno, incrementando el grado de hidrogenación de la carga de alimentación, reduciendo de esta manera la densidad e incrementando el número de cetanos de la fracción de gasóleo, reduciendo simultáneamente la formación de coque.

El catalizador generalmente consiste de una parte amorfa basada en alúmina, sílice, sílico-alúmina y mezclas de diversos óxidos minerales sobre los que se deposita un componente hidrodesulfurante (con diversos procedimientos) conjuntamente con un agente hidrogenante. Los catalizadores basados en molibdeno o en tungsteno, con la adición de níquel y/o de cobalto depositado sobre un portador mineral amorfo son catalizadores típicos para este tipo de operación.

La reacción de tratamiento posterior de hidrogenación se lleva a cabo a una presión absoluta ligeramente inferior a la de la etapa de hidrotratamiento primaria, generalmente comprendida entre 7 y 14 MPa, preferentemente entre 9 y 12 MPa; la temperatura de hidrodesulfuración se encuentra comprendida entre 250°C y 500°C, preferentemente entre 280°C y 420°C; la temperatura normalmente depende del nivel de desulfuración requerido. La velocidad espacial es otra variable importante para controlar la calidad del producto obtenido: puede encontrarse comprendida entre 0,1 y 5 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0,2 y 2 h<sup>-1</sup>.

10

15

20

25

30

35

45

La cantidad de hidrógeno mezclada con la carga de alimentación se alimenta a una corriente entre 100 y 5.000 Nm³/m³, preferentemente entre 300 y 1.000 Nm³/m³.

Además de la sección de tratamiento posterior secundario de hidrogenación, también puede opcionalmente existir una sección adicional de tratamiento posterior secundario de la corriente de lavado.

Dicha sección secundaria consiste en el tratamiento posterior de la corriente de lavado con el fin de reducir significativamente su entidad y permitir que por lo menos parte del catalizador, todavía activo, se recicle en el reactor de hidrotratamiento.

En este caso, la fracción de corriente que contiene asfaltenos, procedente de la sección de desasfaltado (SDA), denominada corriente de lavado, se envía a una sección de tratamiento con un solvente adecuado para la separación del producto en una fracción sólida y una fracción líquida de la que posteriormente dicho solvente puede eliminarse.

La sección de tratamiento opcional del efluente de lavado, preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,5% y 10% en volumen con respecto a la carga de alimentación nueva, consiste en una etapa de desaceitado con un solvente (tolueno o gasóleo u otras corrientes ricas en componentes aromáticos) y una separación de la fracción sólida de la fracción líquida.

Por lo menos parte de dicha fracción líquida puede alimentarse:

- a la "reserva de fuel-oil, como tal o tras separarlo del solvente y/o tras la adición de un líquido fluyente adecuado,
- y/o al reactor de hidrotratamiento (HT) como tal.

En casos específicos, el solvente y el líquido fluyente pueden coincidir.

La fracción sólida puede eliminarse como tal o, más ventajosamente, puede enviarse a un tratamiento de recuperación selectiva del metal o metales de transición contenidos en el catalizador de transición (por ejemplo molibdeno) (con respecto a los demás metales presentes en el residuo de partida, níquel y vanadio) y reciclado opcional de la corriente rica en metal de transición (molibdeno) en el reactor de hidrotratamiento (HT).

Este tratamiento compuesto presenta las ventajas siguientes con respecto a un procedimiento tradicional:

• la entidad de la fracción de lavado se reduce mucho,

- una gran parte de la fracción de lavado se refina a fuel-oil mediante la separación de los metales y el coque,
- la fracción de catalizador fresco a añadir a la carga de alimentación del hidrotratamiento primario se reduce, debido a que por lo menos parte del molibdeno extraído del tratamiento de recuperación selectiva se recicla.

La etapa de desaceitado consiste en el tratamiento de la corriente de lavado, que representa una fracción mínima de la corriente de asfalteno procedente de la sección de desasfaltado (SDA) en la planta de hidrotratamiento primario de la carga de alimentación pesada, con un solvente que es capaz de llevar la cantidad más elevada posible de compuestos orgánicos a la fase líquida, dejando los sulfuros metálicos, el coque y los residuos carbonáceos más refractarios (tolueno insoluble o productos similares) en la fase sólida.

Considerando que los componentes de naturaleza metálica pueden convertirse en pirofóricos cuando se encuentran muy secos, resulta recomendable operar en una atmósfera inerte, que contenga el mínimo de oxígeno y de humedad.

Pueden utilizarse diversos solventes ventajosamente en esta etapa de desaceitación, entre ellos pueden indicarse los solventes aromáticos, tales como las mezclas de tolueno y/o de xileno, cargas de alimentación de hidrocarburo disponibles en la planta, tales como el gasóleo producido en la misma, o en refinerías, tales como el aceite de ciclo ligero procedente de la unidad FCC o el gasóleo térmico procedente de la unidad de viscorreducción/craqueo térmico.

Dentro de determinados límites, la tasa de operación se ve facilitada por incrementos de la temperatura y del tiempo de reacción, pero un incremento excesivo no resulta recomendable por motivos económicos.

Las temperaturas de operación dependen del solvente utilizado y de las condiciones de presión adoptadas; sin embargo, se recomiendan las temperaturas comprendidas entre 80°C y 150°C; los tiempos de reacción pueden variar entre 0,1 y 12 horas, preferentemente entre 0,5 y 4 horas.

La proporción volumétrica de solvente/corriente de lavado también es una variable importante a tomar en consideración; puede variar entre 1 y 10 (v/v), preferentemente entre 1 y 5, más preferentemente entre 1,5 y 3,5.

Tras completar la fase de mezcla entre el solvente y la corriente de lavado, el efluente mantenido bajo agitación se envía a una sección de separación de la fase líquida de la fase sólida.

6

1(

20

2.5

35

40

Esta operación puede ser una de aquéllas utilizadas típicamente en la práctica industrial, tales como la decantación, la centrifugación o la filtración.

A continuación, la fase líquida puede enviarse a una fase de despojamiento y recuperación del solvente, que se recicla a la primera etapa de tratamiento (desaceitado) de la corriente de lavado. La fracción pesada que queda, puede utilizarse ventajosamente en refinerías como corriente prácticamente libre de metales y con un contenido de azufre relativamente reducido. Si la operación de tratamiento se realiza con un gasóleo, por ejemplo, parte de dicho gasóleo puede dejarse en el producto pesado con el fin de acercarlo a las especificaciones del fuel-oil.

Alternativamente, la fase liquida puede reciclarse en el reactor de hidrogenación.

La parte sólida puede eliminarse como tal o someterse a un tratamiento adicional para recuperar selectivamente el catalizador (molibdeno), a reciclar en el reactor de hidrotratamiento.

Se ha descubierto, de hecho, que mediante la adición de una carga de alimentación pesada aunque sin metales, tales como, por ejemplo, parte del aceite desasfaltado (DAO) procedente de la unidad de desasfaltado de la planta misma, a la fase sólida indicada anteriormente, y la mezcla de dicho sistema con agua acidulada (típicamente con un ácido inorgánico), se mantiene prácticamente la totalidad del molibdeno en la fase orgánica, mientras que migran cantidades sustanciales de otros metales hacia la fase acuosa. Las dos fases pueden separarse con facilidad y seguidamente la fase orgánica puede reciclarse ventajosamente en el reactor de hidrotratamiento.

La fase sólida se dispersa en una cantidad suficiente de fase orgánica (por ejemplo aceite desasfaltado procedente del mismo procedimiento) a la que se añade agua acidulada.

La proporción entre fase acuosa y fase orgánica puede variar entre 0,3 y 3; el pH de la fase acuosa puede variar entre 0,5 y 4, preferentemente entre 1 y 3.

Pueden tratarse diversos tipos de carga de alimentación pesada: pueden seleccionarse de entre petróleos, bitúmenes de arenas petrolíferas, diversos tipos de carbón, residuos de destilación, aceites pesados procedentes del tratamiento catalítico, por ejemplo aceites de ciclo pesado del tratamiento de craqueo catalítico, productos de fondo del tratamiento de hidroconversión, alquitranes térmicos (procedentes, por ejemplo, de la viscorreducción o de procedimientos térmicos similares), y cualquier otra carga de alimentación de punto elevado de ebullición de origen hidrocarburo, generalmente conocidas en la técnica como aceites negros.

Respecto a las condiciones generales del procedimiento, debe hacerse referencia a lo que ya se encuentra descrito en los documentos ITM/20011438 y ITM/19951095.

De acuerdo con lo descrito en la solicitud de patente IT 95A001095, todas las cargas de alimentación pesada pueden mezclarse con un catalizador de hidrogenación adecuado y enviarse al reactor de hidrotratamiento (HT), mientras que por lo menos el 60%, preferentemente por lo menos el 80% de la corriente que contiene asfaltenos, que también contiene catalizador en fase dispersada y posiblemente coque, y se encuentra enriquecida con metal procedente de la carga de alimentación inicial, puede reciclarse en la zona de hidrotratamiento.

De acuerdo con lo descrito en el documento ITM/20011438, parte de la carga de alimentación pesada y por lo menos la mayoría de la corriente que contiene asfaltenos, que también contiene catalizador en fase dispersada y posiblemente coque, se mezclan con un catalizador de hidrogenación adecuado y se envían al reactor de hidrotratamiento, mientras que la parte restante de la cantidad de carga de alimentación se envía a la sección de desasfaltado.

De acuerdo con lo descrito en el documento ITM/20011438, por lo menos la mayoría de la corriente que contiene asfaltenos, que esencialmente consiste de dichos asfaltenos, se mezcla con un catalizador de hidrogenación adecuado y se envía al reactor de hidrotratamiento, mientras que toda la carga de alimentación se alimenta a la sección de desasfaltado.

En el caso de que únicamente se recicle en la zona de desasfaltado (SDA) parte del residuo o líquido de destilación (alquitrán) que abandona la unidad de expansión instantánea, por lo menos parte de la cantidad restante de dicho residuo de destilación o de expansión instantánea puede enviarse al reactor de hidrotratamiento, opcionalmente junto con por lo menos parte de la corriente que contiene asfaltenos procedente de la sección de desasfaltado (SDA).

Los catalizadores utilizados pueden seleccionarse de entre los obtenidos de precursores descomponibles *in situ* (naftenatos metálicos, derivados metálicos de ácidos fosfónicos, carbonilos metálicos, etc.) o de compuesto preformados basados en uno o más metales de transición, tales como Ni, Co, Ru, W y Mo: el último resulta preferido debido a su elevada actividad catalítica.

La concentración del catalizador, definida a partir de la concentración del metal o metales presentes en el reactor de hidroconversión, se encuentra comprendida entre 300 y 20.000 ppm, preferentemente entre 1.000 y 10.000 ppm.

7

60

15

25

La etapa de hidrotratamiento preferentemente se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 370°C y 480°C, más preferentemente entre 380°C y 440°C, y a una presión comprendida entre 3 y 30 MPa, más preferentemente entre 10 y 20 MPa.

El hidrógeno se alimenta al reactor, que puede operar con el procedimiento de corriente hacia abajo y, preferentemente, con procedimiento de corriente hacia arriba. Dicho gas puede alimentarse a diferentes secciones del reactor.

La etapa de destilación preferentemente se lleva a cabo a una presión reducida, comprendida entre 0,001 y 0,5 MPa, preferentemente entre 0,001 y 0,3 MPa.

La etapa de hidrotratamiento puede consistir de uno o más reactores que funcionan dentro del intervalo de condiciones descritas anteriormente. Parte de los destilados producidos en el primer reactor pueden reciclarse en los siguientes reactores.

La etapa de desasfaltado, llevada a cabo por medio de una extracción con un solvente, hidrocarburo o no hidrocarburo (por ejemplo con parafinas o isoparafinas que presentan entre 3 y 6 átomos de carbono) generalmente se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 40°C y 200°C y a una presión comprendida entre 0,1 y 7 MPa. También puede consistir de una o más secciones que funcionan con el mismo solvente o con diferentes solventes; la recuperación del solvente puede llevarse a cabo bajo condiciones subcríticas o supercríticas con una o más etapas, permitiendo de esta manera un fraccionamiento adicional entre el aceite desasfaltado (DAO) y las resinas.

La corriente que consiste de aceite desasfaltado (DAO) puede utilizarse como tal, como petróleo sintético (sincrudo), opcionalmente mezclado con los destilados, o puede utilizarse como carga de alimentación para el tratamiento de craqueo catalítico en lecho fluido o de hidrocraqueo.

Dependiendo de las características del petróleo (contenido de metales, contenido de azufre y de nitrógeno, residuo carbonáceo), la alimentación de todo el procedimiento puede modificarse ventajosamente enviando el residuo pesado alternativamente a la unidad de desasfaltado o a la unidad de hidrotratamiento, o contemporáneamente a las dos unidades, modulando:

- la proporción entre residuo pesado que debe enviarse a la sección de hidrotratamiento (carga de alimentación nueva) y que debe enviarse para el desasfaltado; variando dicha proporción preferentemente entre 0,01 y 100, más preferentemente entre 0,1 y 10, todavía más preferentemente entre 1 y 5,
- la proporción de reciclado entre carga de alimentación nueva y alquitrán que debe enviarse a la sección de desasfaltado, variando dicha proporción preferentemente entre 0,01 y 100, más preferentemente entre 0,1 y 10,
- la proporción de reciclado entre carga de alimentación nueva y asfaltenos que debe enviarse a la sección de hidrotratamiento, pudiendo variar dicha proporción en relación a las variaciones de las proporciones anteriores,
- la proporción de reciclado entre alquitrán y asfaltenos a enviar a la sección de hidrotratamiento, pudiendo variar dicha proporción en relación a las variaciones en las proporciones anteriores.

Esta flexibilidad resulta particularmente útil para explotar por completo las características complementarias de unidades de desasfaltado (reducción discreta de nitrógenos y desaromatización) y unidades de hidrogenación (elevada eliminación de metales y de azufre).

Dependiendo del tipo de petróleo, la estabilidad de las corrientes en cuestión y la calidad del producto a obtener (también en relación al tratamiento particular más abajo), pueden modularse las fracciones de carga de alimentación nueva a alimentar a la sección de desasfaltado y a la sección de hidrotratamiento de la manera óptima.

La aplicación descrita resulta particularmente adecuada cuando las fracciones pesadas de las mezclas complejas de hidrocarburos producidas mediante el procedimiento o (fondo de la columna de destilación) están destinadas a ser utilizadas como carga de alimentación para plantas de craqueo catalítico, tanto de hidrocraqueo (HC) como de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).

La acción combinada de una unidad de hidrogenación catalítica (HT) con un procedimiento extractivo (SDA) permite producir aceites desasfaltados con un contenido reducido de contaminantes (metales, azufre, nitrógeno, residuo carbonáceo) y que por lo tanto pueden tratarse más fácilmente en los procedimientos de craqueo catalítico.

A continuación se proporciona una forma de realización preferida de la presente invención con ayuda de la figura 1 adjunta que, sin embargo, de ningún modo debe considerarse como limitativa del alcance de la invención misma.

La carga de alimentación (1), o por lo menos una parte de la misma (1a), se envía a la unidad de desasfaltado (SDA), una operación que se lleva a cabo por medio de la extracción con un solvente.

8

15

25

35

30

40

45

50

55 (

60 r

Se obtienen dos corrientes de la unidad de desasfaltado (SDA): una corriente (2) consistente de aceite desasfaltado (DAO), la otra que contiene asfaltenos (3).

La corriente que contiene asfaltenos, con la excepción de un lavado (4), se mezcla con el catalizador preparado (5) necesario para reintegrar la cantidad perdida con la corriente de lavado (4), con parte de la carga de alimentación pesada (1b) no alimentada a la sección de desasfaltado y parte del alquitrán (24) no alimentado a la sección de desasfaltado (SDA), y opcionalmente con la corriente (15) procedente de la sección de tratamiento opcional del lavado (cuya descripción se proporciona posteriormente en la presente memoria) formando la corriente (6) que se alimenta en el reactor de hidrotratamiento (HT) en el que se carga hidrógeno (o una mezcla de hidrógeno y H<sub>2</sub>S) (7). Una corriente (8), que contiene el producto de hidrogenación y el catalizador en fase dispersada, sale del reactor y en primer lugar se fracciona en uno o más separadores que operan a presión elevada (Sep HP). La fracción de cabeza (9) se envía a un reactor de hidrotratamiento de lecho fijo (HDT C<sub>5</sub>-350), donde se produce una fracción ligera que contiene gas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S (10) y una fracción C<sub>5</sub>-350°C (11) que contiene nafta hidrotratada y gasóleo. Una fracción pesada (12) sale del fondo del separador de alta presión se fracciona en una columna de destilación (D) del que se separa el gasóleo de vacío (13) del residuo de destilación que contiene el catalizador dispersado y coque. Esta corriente, denominada alquitrán (14), se recicla por completo o en su mayoría (25) en el reactor de desasfaltado (SDA), con la excepción de la fracción (24) indicada anteriormente.

La corriente de lavado (4) puede enviarse a una sección de hidrotratamiento (desaceitado) con un solvente (16), formando una mezcla que contiene las fracciones líquida y sólida (17). Dicha mezcla se envía a una sección de tratamiento de sólidos (sep. sólida) de la que se separa un efluente sólido (18) y también un efluente líquido (19), que se envía a una sección de recuperación del solvente (recuperación de solvente). El solvente recuperado (16) se envía de vuelta a la sección de desaceitado, mientras que el efluente pesado (20) se envía a la fracción de fuel-oil (22), como tal o con la adición de un posible líquido fluyente (21).

La fracción sólida (18) puede eliminarse como tal u opcionalmente puede enviarse a una sección para el tratamiento adicional (tratamiento de torta), tal como la descrita, por ejemplo, en el texto y en los ejemplos, con el fin de obtener una fracción que se encuentre prácticamente libre de molibdeno (23), que se envía para su eliminación y una fracción rica en molibdeno (15), que puede reciclarse en el reactor de hidrotratamiento.

A continuación se proporcionan algunos ilustrativos de la invención, no limitativos de su alcance.

### Ejemplo 1

25

30

35

40

45

50

55

Siguiendo el esquema representado en la figura 1, se llevó a cabo el experimento siguiente.

### Etapa de desasfaltado

• Carga de alimentación: 300 g de residuo de vacío procedente de petróleo Ural (Tabla 1)

• Agente de desasfaltado, 2.000 cc de propano líquido (se repite la extracción tres veces)

• Temperatura: 80°C

• Presión: 35 bar

# TABLA 1 Características Ural de residuo de vacío 500°C+

 Gravedad API
 10,8

 Azufre (% en peso)
 2,6

 Nitrógeno (% en peso)
 0,7

 CCR (% en peso)
 18,9

 Ni + V (ppm)
 80 + 262

65

### Etapa de hidrotratamiento

5

10

15

30

35

40

50

55

60

• Reactor: 3.000 cc, de acero, adecuadamente conformado y provisto de agitación magnética

 Catalizador: adición de 3.000 ppm de Mo/carga de alimentación utilizando naftenato de molibdeno como precursor

• Temperatura: 410°C

Presión: 16 MPa de hidrógeno

Tiempo de residencia: 4 horas

### Etapa de expansión instantánea

• Llevada a cabo con un aparato de laboratorio para la evaporación de líquido (T = 120°C)

#### Resultados experimentales

Se llevaron a cabo diez ensayos de desasfaltado utilizando para cada ensayo una carga de alimentación consistente en residuo de vacío Ural (carga de alimentación nueva) y residuo atmosférico obtenido de la reacción de hidrotratamiento de asfaltenos C<sub>3</sub> de la etapa anterior con el fin de permitir el reciclado completo del catalizador añadido durante el primer ensayo. Para cada etapa, se alimentó el autoclave con una cantidad de carga de alimentación consistente en residuo de vacío Ural (carga de alimentación nueva) y asfaltenos C<sub>3</sub> derivados de la unidad de desasfaltado hasta llevar la masa total de carga de alimentación (carga de alimentación nueva + asfaltenos C<sub>3</sub> reciclados) a un valor inicial de 300 gramos.

La proporción entre la cantidad de carga de alimentación nueva y la cantidad de producto reciclado alcanzada bajo estas condiciones de reciclado era de 1:1.

Los datos referentes a las corrientes de salida tras el último reciclado (% en peso con respecto a la carga de alimentación) se proporcionan a continuación:

• Gas: 7%

• Nafta (C<sub>5</sub>-170°C): 8%

• Gasóleo atmosférico (AGO 170-350°C): 17%

• Aceite desasfaltado (AGO + DAO): 68%

La corriente de asfalteno recuperada al final del ensayo contenía todo el catalizador alimentado inicialmente, los sulfuros de los metales Ni y V producidos durante las diez reacciones de hidrotratamiento y una cantidad de coque del orden de aproximadamente 1% en peso con respecto a la cantidad total de residuo Ural alimentado. En el ejemplo indicado, no resulta necesario llevar a cabo un lavado de la corriente reciclada. La Tabla 2 especifica la caracterización del producto obtenido.

# TABLA 2 características de los productos de reacción de ensayo de acuerdo con el Ejemplo 1

	Azufre (% en peso)	Nitrógeno (% en peso)	Gr. esp. (g/ml)	RCC (% en peso)	Ni+V (ppm)
Nafta C <sub>5</sub> -170°C	0,06	450	0,768	-	-
AGO 170-350°C	0,52	2.100	0,870	-	-
VGO + DAO	1,45	2.500	0,938	3	1

## Ejemplo 2

Siguiendo el esquema representado en la figura 1, los productos que salen de la cabeza de un separador de alta presión se envían a un reactor de lecho fijo, alimentado con una corriente de reactivos con un movimiento hacia abajo. El reactor se carga con un catalizador comercial típico de hidrodesulfuración basado en molibdeno y níquel.

Las condiciones de funcionamiento eran las siguientes:

LHSV: 0,5 h<sup>-1</sup>

5 Presión de hidrógeno: 10 MPa

10

Temperatura del reactor: 390°C

La Tabla 3 indica la calidad de la alimentación que entra en el reactor de lecho fijo y del producto obtenido.

TABLA 3

Hidrotratamiento de la fracción C<sub>5</sub>-350°C procedente del tratamiento de residuo Ural 500°C+

	Carga de alimentación	Producto
Gravedad esp. (g/ml)	0,8669	0,8294
Monoaromáticos (% en peso)	30,1	19,5
Diaromáticos (% en peso)	8,3	1,2
Triaromáticos (% en peso)	2,8	0,4
Poliaromáticos (% en peso)	11,1	1,6
Azufre (ppm)	5.300	37
Nitrógeno (ppm)	2.280	3
Curva de destilación		
T <sub>10</sub> (°C)	187	145
T <sub>50</sub> (°C)	271	244
T <sub>90</sub> (°C)	365	335

Ejemplo 3

50

55

60

65

Se trataron 20,7 g de corriente de lavado (composición indicada en la Tabla 4), procedente de la planta de conversión de un residuo Ural 500+, con 104 g de tolueno (proporción p/p de solvente/lavado = 5) a 100°C durante 3 horas. La fracción resultante se sometió a filtración. Se recogieron 3,10 g de sólidos (composición indicada en la Tabla 5) junto con 17,60 g de aceite pesado (tras la eliminación del tolueno mediante evaporación), que presentaba un contenido de metales especificado en la Tabla 6.

TABLA 4

Características de la corriente de lavado procedente del tratamiento Ural 500°C+

Gravedad esp. (g/ml)	1,1
S (% en peso)	2,4
Mo (% en peso)	0,68
Ni (% en peso)	0,12
V (% en peso)	0,36
Fe (% en peso)	0,07

TABLA 5

Características del sólido (torta) procedente del tratamiento con tolueno de Ural 500°C + corriente de lavado

C (% en peso)	82,0
H (% en peso)	3,9
S (% en peso)	4,8
Mo (% en peso)	4,1
Ni (% en peso)	0,6
V (% en peso)	2,2
Fe (% en peso)	0,4

20

25

30

5

10

15

### TABLA 6

Contenido de metales en aceite pesado extraído el tratamiento de la corriente de lavado procedente del tratamiento de Ural 500°C+

Mo (ppm)	10
Ni (ppm)	26
V (ppm)	23
Fe (ppm)	10

35

### Ejemplo 4

Se utilizó el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 3; se trataron 10,6 g de corriente de lavado (composición indicada en la Tabla 4) con 62 ml de gasóleo, producido durante un ensayo de hidrotratamiento de residuo Ural, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior y con la calidad especificada en la Tabla 2; la proporción de gasóleo/lavado era de 5, y la operación se llevó a cabo a 130°C durante 6 horas. La fracción resultante se sometió a centrifugación (5.000 rpm). Se recogieron 1,78 g de sólido (composición indicada en la Tabla 7) junto con 8,82 g de aceite pesado (tras la eliminación del gasóleo mediante evaporación).

45

### TABLA 7

Características del sólido (torta) procedente del tratamiento con gasóleo de la corriente de lavado de Ural 500°C+

55	

50

Mo (ppm)	3,43
Ni (ppm)	0,53
V (ppm)	1,75

### Ejemplo 5

Se trató 1,0 g de residuo sólido derivado del tratamiento descrito en el Ejemplo 3 y con la composición especificada en la Tabla 5, con una mezcla de 50 ml de agua acidulada (pH = 2) y 50 ml de aceite desasfaltado, DAO, con la composición indicada en la Tabla 8.

Tras 24 horas a 70°C, las fases líquidas se dejaron decantar y se llevó a cabo el análisis de los metales en las dos fases.

La cantidad total (> 99%) del molibdeno permaneció en la fase orgánica, mientras que el níquel y el vanadio se encontraron en la fase acuosa en cantidades correspondientes a una eficiencia de extracción del 23,5% y 24,4%, respectivamente.

La fase orgánica que contenía molibdeno seguidamente se alimentó con residuo Ural fresco a un ensayo de hidrotratamiento, llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1: el molibdeno mantiene sus propiedades de actividad catalítica.

TABLA 8

Características del DAO procedente del tratamiento de residuo Ural 500°C+

	Azufre (% en peso)	Nitrógeno (ppm)	Gr. esp. (g/ml)	RCC (% en peso)	Ni+Vi (ppm)
DAO	1,02	2.100	0,934	3	< 1

## Ejemplo 6

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

Se adoptó el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 5, aunque utilizando, en lugar de DAO, un gasóleo producido durante un ensayo de hidrotratamiento de residuo Ural (ver el Ejemplo 1) y agua acidulada (pH = 2).

La cantidad total de molibdeno permaneció en la fase orgánica, mientras que el níquel y el vanadio se encontraron en la fase acuosa en cantidades correspondientes a una eficiencia de extracción del 41,0% y del 26,8%, respectivamente.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la conversión de cargas de alimentación pesadas seleccionadas de entre petróleos, residuos de destilación, aceites pesados procedentes del tratamiento catalítico, alquitranes térmicos, bitúmenes de arenas petro-líferas, diversos tipos de carbones y otras cargas de alimentación de punto de ebullición elevado de origen hidrocarburo conocidos como aceites negros, mediante la utilización combinada de las tres unidades de procedimiento siguientes: hidroconversión con catalizadores en fase de suspensión semisólida (HT), destilación o expansión instantánea (D), desasfaltado (SDA), comprendiendo las etapas siguientes:

10

15

20

2.5

- mezclar por lo menos parte de la carga de alimentación pesada y/o por lo menos la mayor parte de la
  corriente que contiene asfaltenos obtenida en la unidad de desasfaltado con un catalizador de hidrogenación
  adecuado y enviar la mezcla obtenida a un reactor de hidrotratamiento (HT) en el que se cargan hidrógeno
  o una mezcla de hidrógeno y H<sub>2</sub>S;
- enviar la corriente que contiene el producto de reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada a una o más etapas de destilación o de expansión instantánea (D), por lo que las diferentes fracciones procedentes de la reacción de hidrotratamiento se separan;
- reciclar por lo menos parte del residuo de destilación (alquitrán) o líquido que sale de la unidad de expansión instantánea, que contiene el catalizador en fase dispersada, rico en sulfuros metálicos producidos por desmetalación de la carga de alimentación, y posiblemente coque, en la zona de desasfaltado (SDA) en presencia de solventes, opcionalmente alimentado asimismo con por lo menos una fracción de la carga de alimentación pesada, obteniendo dos corrientes, una constituida por aceite desasfaltado (DAO) y la otra que contiene asfaltenos,

**caracterizado** porque la corriente que contiene el producto de la reacción de hidrotratamiento y el catalizador en fase dispersada, antes de ser enviada a una o más etapas de destilación o de expansión instantánea, se someten a una etapa previa de separación a alta presión con el fin de obtener una fracción ligera y una fracción pesada, enviando únicamente la fracción pesada a dicha(s) etapa(s) de destilación (D).

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que la fracción ligera obtenida por medio de la etapa de separación a alta presión se envía una sección de tratamiento posterior de hidrogenación secundaria, produciendo una fracción más ligera que contiene gas  $C_1$ - $C_4$  y  $H_2S$  una fracción más pesada que contiene nafta hidrotratada y gasóleo.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la reacción de tratamiento posterior de hidrogenación se lleva a cabo a una presión comprendida entre 7 y 14 MPa.
  - 4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la totalidad de la carga de alimentación pesada se mezcla con un catalizador de hidrogenación adecuado y se envía al reactor de hidrotratamiento (HT), mientras que por lo menos 60% de la corriente que contiene asfaltenos, que contiene asimismo un catalizador en fase dispersada y posiblemente coque y se encuentra enriquecida en metales procedentes de la carga de alimentación inicial, se recicla en la zona de hidrotratamiento.
- 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que por lo menos 80% de la corriente que contiene asfaltenos se recicla en la zona de hidrotratamiento.
  - 6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que parte de la carga de alimentación pesada y por lo menos la mayor parte de la corriente que contiene asfaltenos, que contiene asimismo un catalizador en fase dispersada y posiblemente coque, se mezcla con un catalizador de hidrogenación adecuado y se envía al reactor de hidrotratamiento, mientras que la parte restante de la carga de alimentación pesada se envía a la sección de desasfaltado.
  - 7. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que por lo menos la mayor parte de la corriente que contiene asfaltenos, que está constituida esencialmente por dichos asfaltenos, se mezcla con un catalizador de hidrogenación adecuado y se envía al reactor de hidrotratamiento, mientras que la totalidad de la carga de alimentación pesada se alimenta a la sección de desasfaltado.
  - 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que parte del residuo de destilación (alquitrán) o líquido que sale de la unidad de expansión instantánea se recicla en la zona de desasfaltado (SDA) y por lo menos parte de la parte restante de dicho residuo de destilación o de expansión instantánea se envía al reactor de hidrotratamiento.
  - 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que por lo menos parte del residuo de destilación o de expansión instantánea se envía al reactor de hidrotratamiento junto con por lo menos parte de la corriente que contiene asfaltenos procedente de la sección de desasfaltado (SDA).
  - 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que por lo menos 80% en peso del residuo de destilación se recicla la zona de desasfaltado.

- 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que por lo menos 95% en peso del residuo de destilación se recicla en la zona de desasfaltado.
- 12. Procedimiento según la reivindicación 1, el que por lo menos parte de la cantidad restante de residuo de destilación (alquitrán), no reciclado en la zona de desasfaltado se recicla en la sección de hidrotratamiento.
  - 13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas de destilación se llevan a cabo a una presión reducida comprendida entre 0,0001 y 0,5 MPa.
  - 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que las etapas de destilación se llevan a cabo a una presión reducida comprendida entre 0,001 y 0,3 MPa.

10

15

30

45

50

60

65

- 15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrotratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 370°C y 480°C y a una presión comprendida entre 3 y 30 MPa.
- 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la etapa de hidrotratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 380°C y 440°C, y a una presión comprendida entre 10 y 20 MPa.
- 17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de desasfaltado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40°C y 200°C, y a una presión comprendida entre 0,1 y 7 MPa.
  - 18. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el solvente de desasfaltado es una parafina ligera con 3 a 7 átomos de carbono.
- 19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de desasfaltado se lleva a cabo bajo condiciones subcríticas o supercríticas con una o más etapas.
  - 20. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente que está constituida por aceite desasfaltado (DAO) se fracciona mediante destilación convencional.
  - 21. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente que está constituida por aceite desasfaltado (DAO) se mezcla con los productos separados en la etapa de destilación tras ser condensados.
- 22. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrogenación es un precursor descomponible o un compuesto preformado basado en uno más metales de transición.
  - 23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que el metal de transición es el molibdeno.
- 24. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración del catalizador en el reactor de hidroconversión, definido sobre la base de la concentración del metal o metales presentes, se encuentra comprendida entre 300 y 20.000 ppm.
  - 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que la concentración del catalizador en el reactor de hidroconversión se encuentra comprendida entre 1.000 y 10.000 ppm.
  - 26. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una fracción de la corriente que contiene asfaltenos, procedente de la sección de desasfaltado (SDA), denominada corriente de lavado, se envía a una sección de tratamiento con un solvente adecuado para la separación del producto en una fracción sólida y una fracción líquida de la que dicho solvente puede separarse posteriormente.
  - 27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la corriente de lavado se encuentra en una cantidad comprendida entre 0,5% y 10% en volumen con respecto a la carga de alimentación nueva.
  - 28. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que por lo menos una parte de la fracción líquida que deriva de la sección de tratamiento del lavado se envía tal cual o tras separarla del solvente y/o tras la adición de un líquido fluvente adecuado a la fracción de fuel-oil.
  - 29. Procedimiento según la reivindicación 28, en el que por lo menos una parte de la fracción líquida que deriva de la sección de tratamiento del lavado se recicla en el reactor de hidrotratamiento (HT).
  - 30. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que el solvente utilizado en la sección de tratamiento del lavado es un solvente aromático o una mezcla de gasóleos producida en el procedimiento mismo o disponible en refinerías.
    - 31. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que el solvente aromático es una mezcla de tolueno y/o xileno.
  - 32. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la proporción volumétrica de solvente/corriente de lavado varía de 1 a 10.

- 33. Procedimiento según la reivindicación 32, en el que la proporción volumétrica de solvente/corriente de lavado varía de 1 a 5.
- 34. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que la proporción volumétrica de solvente/corriente de lavado varía de 1,5 a 3,5.
  - 35. Procedimiento según las reivindicaciones 26 y 22, en el que la fracción sólida del sólido tratado se envía a un tratamiento adicional selectivo de recuperación del (de los) metal(es) de transición contenido(s) en el catalizador de hidrogenación.
  - 36. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que el (los) metal(es) de transición recuperado(s) se reciclan en el reactor de hidrotratamiento (HT).

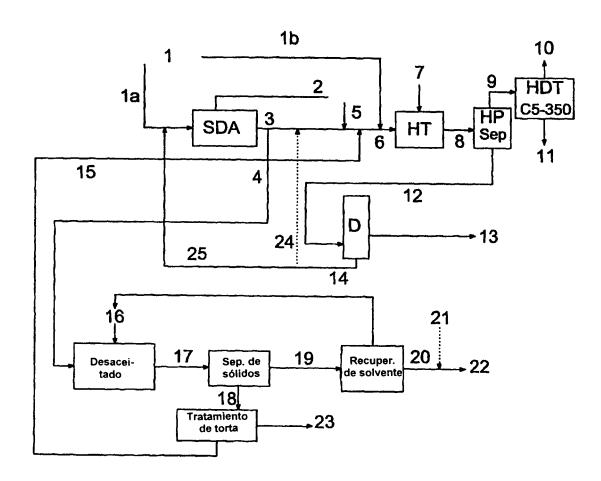


Fig. 1