

REACTOR DE LECHO EN EBULLICIÓN MEJORADO, USADO CON MATERIAS**PRIMAS DE OPORTUNIDAD****ANTECEDENTES DE LA INVENCION****1. El Campo de la Invención**

5 La invención se relaciona a métodos y sistemas de
hidroprocesamiento de aceite pesado, tales como métodos y
sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición, que
utilizan un sistema de catalizador doble para hidroprocesar
materias primas de menor calidad en severidad similar o más
10 alta.

2. La Tecnología Relevante

Hay una demanda cada vez más creciente para utilizar
más eficientemente materias primas de aceite pesado de baja
calidad y extraer valores de combustible de las mismas. Las
15 materias primas de baja calidad se caracterizan por incluir
cantidades relativamente altas de hidrocarburos que
nominalmente ebulen en o arriba de 524°C (975°F). También
contienen concentraciones relativamente altas de azufre,
nitrógeno y/o metales. Las fracciones de alta ebullición
20 derivadas de estas materias primas de baja calidad típicamente
tienen un alto peso molecular (frecuentemente indicado por
densidad y viscosidad más altas) y/o baja relación de
hidrógeno/carbono, que se relaciona con la presencia de altas
concentraciones de componentes indeseables, que incluyen
25 asfaltenos y residuo de carbono. Los asfaltenos y el residuo de

carbono son difíciles de procesar y comúnmente causan ensuciamiento de los catalizadores convencionales y el equipo de hidroprocesamiento debido a que contribuyen a la formación de coque. Además, el residuo de carbono coloca limitaciones en el procesamiento corriente abajo de fracciones de alta ebullición, tal como cuando se utilizan como alimentaciones para procesos de formación de coque.

Las materias primas de aceite pesado de menor calidad que contienen concentraciones más altas de asfaltenos, residuo de carbono, azufre, nitrógeno y metales incluyen crudo pesado, bitumen de arenas de aceite y residuo sobrante del proceso de refinería convencional. El residuo (o "parte residual") puede referirse a los fondos de la torre atmosférica y los fondos de la torre al vacío. Los fondos de la torre atmosférica pueden tener un punto de ebullición de por lo menos 343°C (650°F) aunque se entiende que el punto de corte puede variar entre las refinerías y ser tan alto como 380°C (716°F). Los fondos de la torre al vacío (también conocido como "brea residual" o "residuo al vacío") pueden tener un punto de ebullición de por lo menos 524°C (975°F), aunque se entiende que el punto de corte puede variar entre las refinerías y ser tan alto como 538°C (1000°F) o aún 565°C (1050°F).

A manera de comparación, el crudo ligero de Alberta contiene aproximadamente 9% en volumen de residuo al vacío, mientras que el aceite pesado de Lloydminster contiene

aproximadamente 41% en volumen de residuo al vacío, el bitumen de Cold Lake contiene aproximadamente 50% en volumen de residuo al vacío y el bitumen de Athabasca contiene aproximadamente 51% en volumen de residuo al vacío. Como una comparación adicional, un aceite relativamente ligero tal como Mezcla de Dansk de la región del Mar del Norte únicamente contiene aproximadamente 15% de residuo al vacío, mientras que un aceite Europeo de menor calidad tal como Ural contiene más de 30% de residuo al vacío, y un aceite tal como el Medio Árabe es aún más alto, con aproximadamente 40% de residuo al vacío. Estos ejemplos resaltan la importancia de ser capaces de convertir los residuos al vacío cuando se utilizan petróleos crudos de menor calidad.

La conversión del aceite pesado en productos finales útiles involucra el procesamiento extensivo, tal como la reducción del punto de ebullición del aceite pesado, el incremento de la relación de hidrógeno a carbono y la remoción de impurezas tales como metales, azufre, nitrógeno y precursores de coque. Ejemplos de procesos de hidrocrackeo utilizando catalizadores heterogéneos convencionales para mejorar los fondos de la torre atmosférica incluyen el hidroprocesamiento de lecho fijo, el hidroprocesamiento de lecho en ebullición y el hidroprocesamiento de lecho en movimiento. Los procesos de mejora no catalíticos para mejorar los fondos de la torre al vacío incluyen el craqueo térmico,

tal como la conversión de coque retardada, flexiconversión de coque, reducción de viscosidad y extracción con solvente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se describen en la presente métodos para mejorar un
5 sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para el uso con materias primas de oportunidad de menor calidad, menos costosas que de otra manera causarían serio ensuciamiento del equipo. También se describen sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición mejorado formado por los métodos descritos.
10 Los métodos y sistemas descritos involucran el uso de un sistema de catalizador doble comprendido de un catalizador soportado sólido y partículas de catalizador bien dispersas (*por ejemplo*, homogéneas). El sistema de catalizador doble mejora la habilidad del sistema de hidroprocesamiento de lecho
15 en ebullición mejorado para adaptar y resistir los efectos negativos del uso periódico de materias primas de oportunidad.

En algunas modalidades, un método para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para hidroprocesar aceite pesado de menor calidad comprende: (1)
20 inicialmente operar un reactor de lecho en ebullición utilizando un catalizador heterogéneo para hidroprocesar una materia prima de aceite pesado inicial en una tasa inicial de producción de productos convertidos; (2) después mejorar el reactor de lecho en ebullición para operar utilizando un
25 sistema de catalizador doble comprendido de partículas de

catalizador de sulfuro de metal dispersas y catalizador heterogéneo; y (3) operar el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble para hidroprocesar un aceite pesado de menor calidad y/o una mezcla
5 de materia prima de menor calidad mientras que se mantiene la tasa de producción de productos convertidos por lo menos tan alta como la tasa inicial.

En algunas modalidades, el aceite pesado de menor calidad y/o la mezcla de materia prima de menor calidad tiene
10 por lo menos una característica de menor calidad comparada con la materia prima de aceite pesado inicial seleccionada de, pero no limitada: (i) punto de ebullición más alto; (ii) concentración más alta de azufre; (iii) concentración más alta de nitrógeno; (iv) concentración más alta de metales; (v) peso
15 molecular más alto; (vi) relación de hidrógeno a carbono más baja; (vii) contenido de asfaleno más alto; y (viii) tendencia a formar sedimento más grande.

En algunas modalidades, el mantenimiento de la tasa de producción de productos convertidos cuando se hidroprocesa
20 un aceite pesado de menor calidad y/o una mezcla de materia prima de menor calidad utilizando el sistema de catalizador doble involucra operar el reactor de lecho en ebullición mejorado en la misma o más alta severidad como cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición. La severidad
25 del reactor incluye uno o más de temperatura de operación,

rendimiento y conversión del aceite pesado.

En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado involucra el hidroprocesamiento de una mezcla de materia prima de menor calidad que comprende una
5 materia prima de aceite pesado inicial (o aceite pesado de calidad similar) y por lo menos 5%, o por lo menos 10%, o por lo menos 20%, o por lo menos 30%, o por lo menos 40%, de un aceite pesado de menor calidad (o materia prima de oportunidad) y hasta 100%, 90%, 80%, 70%, 60% o 50%.

10 En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado involucra el hidroprocesamiento de un aceite pesado de menor calidad en lugar de la materia prima de aceite pesado inicial. A manera de ejemplo, el aceite pesado de menor calidad que se mezcla con o se hidroprocesa en lugar
15 de la materia prima de aceite pesado inicial comprende por lo menos uno de petróleo crudo pesado, bitumen de arenas de aceite, residuos del proceso de refinería, fondos de la torre atmosférica que tienen un punto de ebullición nominal de por lo menos 343°C (650°F), fondos de la torre al vacío que tiene un
20 punto de ebullición nominal de por lo menos 524°C (975°F), parte residual de un separador caliente, brea residual o residuo al vacío.

En algunas modalidades, las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas son menores que 1 μm en tamaño, o
25 menores que aproximadamente 500 nm en tamaño, o menores que

aproximadamente 250 nm en tamaño o menores que aproximadamente 100 nm en tamaño, o menores que aproximadamente 50 nm en tamaño, o menores de aproximadamente 25 nm en tamaño, o menores que aproximadamente 10 nm en tamaño, o menores que aproximadamente 5 nm en tamaño.

En algunas modalidades, las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas se forman *in situ* dentro del aceite pesado a partir de un precursor de catalizador. A manera de ejemplo y no de limitación, las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas se pueden formar al mezclar un precursor de catalizador en una totalidad del aceite pesado antes de la descomposición térmica del precursor de catalizador y la formación de partículas de catalizador de sulfuro de metal activas. A manera de ejemplo adicional, los métodos pueden incluir el mezclado de un precursor de catalizador con un hidrocarburo diluyente para formar una mezcla de precursor diluida, mezclar la mezcla de precursor diluida con el aceite pesado para formar aceite pesado acondicionado, y calentar el aceite pesado acondicionado para descomponer el precursor de catalizador y formar las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas *in situ*.

En algunas modalidades, un método para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para hidroprocesar aceite pesado de menor calidad comprende: (1) inicialmente operar un reactor de lecho en ebullición

utilizando un catalizador heterogéneo para hidroprocesar una materia prima de aceite pesado inicial en una tasa inicial de producción de productos convertidos, la materia prima de aceite pesado inicial que tiene por lo menos una característica de

5 calidad seleccionada de, pero no limitada a: (i) punto de ebullición, (ii) concentración de azufre, (iii) concentración de nitrógeno, (iv) concentración de metales, (v) peso molecular, (vi) relación de hidrógeno a carbono, (vii) contenido de asfaleno o (viii) tendencia a formar sedimento;

10 (2) después mejorar el reactor de lecho en ebullición para operar utilizando un sistema de catalizador doble comprendido de partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas y catalizador heterogéneo; y (3) operar el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble

15 para hidroprocesar un aceite pesado de menor calidad y/o una mezcla de materia prima de menor calidad mientras que se mantiene la tasa de producción de productos convertidos por lo menos tan alta como la tasa inicial, en donde el aceite pesado de menor calidad y/o la mezcla de materia prima de menor

20 calidad tiene por lo menos una característica de menor calidad comparada con la materia prima de aceite pesado inicial seleccionada de, pero no limitada a: (i) punto de ebullición más alto, (ii) concentración más alta de azufre, (iii) concentración más alta de nitrógeno, (iv) concentración más

25 alta de metales, (v) peso molecular más alto, (vi) relación de

hidrógeno a carbono más baja, (vii) contenido de asfalteno más alto o (viii) tendencia a formar sedimento más grande.

En algunas modalidades, un método para mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para

5 hidroprocesar aceite pesado de menor calidad comprende: (1) inicialmente operar un reactor de lecho en ebullición utilizando un catalizador heterogéneo para hidroprocesar una materia prima de aceite pesado inicial en una tasa inicial de producción de productos convertidos; (2) después mejorar el

10 reactor de lecho en ebullición para operar utilizando un sistema de catalizador doble comprendido de partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas y catalizador heterogéneo; y (3) operar el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble para

15 hidroprocesar una mezcla de materia prima de menor calidad mientras que se mantiene la tasa de producción de productos convertidos por lo menos tan alta como la tasa inicial, la mezcla de materia prima de menor calidad que comprende la materia prima de aceite pesado inicial o aceite pesado de

20 calidad similar y por lo menos 5%, o por lo menos 10%, o por lo menos 20%, o por lo menos 30%, o por lo menos 40%, de un aceite pesado de menor calidad (o materia prima de oportunidad) y hasta 100%, 90%, 80%, 70%, 60% o 50%.

En algunas modalidades, un método para mejorar un

25 sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para

hidroprocesar aceite pesado de menor calidad comprende: (1) inicialmente operar un reactor de lecho en ebullición utilizando un catalizador heterogéneo para hidroprocesar una materia prima de aceite pesado inicial en una tasa inicial de producción de productos convertidos; (2) después mejorar el reactor de lecho en ebullición para operar utilizando un sistema de catalizador doble comprendido de partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas y catalizador heterogéneo; y (iii) operar el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble para hidroprocesar un aceite pesado de menor calidad en lugar de la materia prima de aceite pesado inicial mientras que se mantiene en la tasa de producción de productos convertidos por lo menos tan alta como la tasa inicial.

Estas y otras ventajas y características de la presente invención llegarán a ser más completamente evidentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas, o se pueden aprender por la práctica de la invención como se expone después en la presente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para poner en claro adicionalmente lo anterior y otras ventajas y características de la presente invención, una descripción más particular de la invención será presentada por referencia a modalidades específicas de la misma que se ilustran en los dibujos adjuntos. Se aprecia que estos dibujos

representan únicamente modalidades típicas de la invención y por lo tanto no se consideran limitantes de su alcance. La invención será descrita y explicada con especificidad y detalle adicionales a través del uso de los dibujos adjuntos, en los
5 cuales:

La Figura 1 representa una estructura molecular hipotética de asfalteno;

las Figuras 2A y 2B ilustran esquemáticamente reactores de lecho en ebullición ejemplares;

10 La Figura 2C ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición ejemplar que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición;

la Figura 2D ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición ejemplar que
15 comprende múltiples reactores de lecho en ebullición y un separador de entre etapas entre dos de los reactores;

la Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un método ejemplar para mejorar un reactor de lecho en ebullición para operar con materias primas de oportunidad;

20 la Figura 4 ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición ejemplar que utiliza un sistema de catalizador doble;

la Figura 5 ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición a escala piloto
25 configurado para emplear ya sea un catalizador heterogéneo por

sí mismo o un sistema de catalizador doble que incluye un catalizador heterogéneo y partículas de sulfuro de metal dispersas;

la Figura 6 es una gráfica de líneas que muestra la conversión de asfalteno C_7 en varios intervalos de tiempo mientras que se procesa aceite pesado que contiene 20% de materia prima de oportunidad utilizando ya sea un catalizador de lecho en ebullición soportado sólido por sí mismo o un sistema de catalizador doble;

la Figura 7 es una gráfica de líneas que muestra el contenido de sedimento en varios intervalos de tiempo mientras que se procesa aceite pesado que contiene varias materias primas de oportunidad utilizando ya sea un catalizador de lecho en ebullición soportado sólido por sí mismo o un sistema de catalizador doble; y

la Figura 8 es una gráfica de líneas que muestra el servicio del intercambiador de calor de los fondos de la torre al vacío en varios intervalos de tiempo mientras que se procesa el aceite pesado que contiene materia prima de oportunidad utilizando ya sea un catalizador de lecho en ebullición soportado sólido por sí mismo o un sistema de catalizador doble.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

I. INTRODUCCIÓN Y DEFINICIONES

La presente invención se relaciona a métodos para

mejorar un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para hidroprocesar aceite pesado de menor calidad y sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición mejorado, formados por los métodos descritos. Los métodos y sistemas incluyen (1)
5 utilizar un sistema de catalizador doble y (2) operar un reactor de lecho en ebullición para hidroprocesar aceite pesado de menor calidad mientras que se mantiene o se incrementa la tasa de producción de productos convertidos.

A manera de ejemplo, un método para mejorar un
10 sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición para hidroprocesar aceite pesado de menor calidad comprende: (1) inicialmente operar un reactor de lecho en ebullición utilizando un catalizador heterogéneo para hidroprocesar una materia prima de aceite pesado inicial en una tasa inicial de
15 producción de productos convertidos; (2) después mejorar el reactor de lecho en ebullición para operar utilizando un sistema de catalizador doble comprendido de partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas y catalizador heterogéneo; y (3) operar el reactor de lecho en ebullición
20 mejorado utilizando el sistema de catalizador doble para hidroprocesar un aceite pesado de menor calidad y/o una mezcla de materia prima de menor calidad mientras que se mantiene la tasa de producción de productos convertidos por lo menos tan alta como la tasa inicial.

25 El término "materia prima de aceite pesado" se

referirá al crudo pesado, bitumen de arenas de aceite, fondo del barril y el residuo sobrante de los procesos de refinería (por ejemplo, fondos de reducción de viscosidad) y cualquiera de otros materiales de menor calidad que contienen una cantidad sustancial de fracciones de hidrocarburo de alta ebullición y/o que incluye una cantidad significativa de asfaltenos que pueden desactivar un catalizador heterogéneo y/o causar o dar por resultado la formación de precursores de coque y sedimento. Ejemplos de materias primas de aceite pesado incluyen, pero no están limitados a, aceite pesado de Lloydminster, bitumen de Cold Lake, bitumen de Athabasca, fondos de torre atmosférica, fondos de torre al vacío, residuo (o "parte residual"), brea residual, residuo al vacío (por ejemplo, Ural VR , Arab Medium VR, Athabasca VR, Cold Lake VR, Maya VR y Chichimene VR), líquidos desalfatados obtenidos mediante la desasfaltación con solvente, líquidos de asfaleno obtenidos como un subproducto de la desasfaltación y fracciones líquidas no volátiles que permanecen después de someter el petróleo crudo, el bitumen de las arenas de brea, carbón mineral licuado, esquisto de aceite o materias primas de alquitrán de carbón mineral a la destilación, separación caliente, extracción con solvente y los similares. A manera de ejemplo adicional, los fondos de torre atmosférica (ATB) pueden tener un punto de ebullición nominal de por lo menos 343°C (650°F) aunque se entiende que el punto de corte puede variar entre las refinерías y ser tan alto como

380°C (716°F). Los fondos de la torre al vacío pueden tener un punto de ebullición nominal de por lo menos 524°C (975°F), aunque se entiende que el punto de corte puede variar entre las refinerías y ser tan alto como 538°C (1000°F) o aún 565°C
5 (1050°F).

El término "asfalteno"" se referirá a materiales en una materia prima de aceite pesado que son típicamente insolubles en solventes parafínicos tales como propano, butano, pentano, hexano y heptano. Los asfaltenos pueden incluir
10 láminas de compuestos de anillo condensados mantenidas conjuntamente por heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Los asfaltenos ampliamente incluyen una amplia gama de compuestos complejos que tienen en cualquier parte de 80 y 1200 átomos de carbono, con pesos moleculares
15 predominantes, como es determinado por técnicas de solución, en el intervalo de 1200 a 16,900. Aproximadamente 80-90% de los metales en el petróleo crudo están contenidos en la fracción de asfalteno que, junto con una concentración más alta de heteroátomos no metálicos, vuelve a las moléculas de asfalteno
20 más hidrofílicas y menos hidrofóbicas que otros hidrocarburos en el crudo. Una estructura de molécula de asfalteno hipotética desarrollada por A.G.15 Bridge y colaboradores en Chevron se presenta en la Figura 1. Generalmente, los asfaltenos se definen típicamente en base a los resultados de los métodos
25 insolubles, y se puede utilizar más de una definición de

asfaltenos. Específicamente, una definición comúnmente utilizada de asfaltenos es insolubles de heptanos menos insolubles de tolueno (es decir, los asfaltenos son solubles en tolueno; los sedimentos y residuos insolubles en tolueno no se cuentan como asfaltenos). Los asfaltenos definidos en este aspecto pueden ser referidos como "asfaltenos de C₇". Sin embargo, una definición alterna también se puede utilizar con validez igual, medida como insolubles de pentano menos insolubles de tolueno, y comúnmente referidos como "asfaltenos de C₅". En los ejemplos de la presente invención, se utiliza la definición de asfalteno de C₇, pero se puede sustituir fácilmente con la definición de asfalteno de C₅.

La "calidad" del aceite pesado se puede medir por al menos una característica seleccionada de, pero no limitada a:

- (i) punto de ebullición; (ii) concentración de azufre; (iii) concentración de nitrógeno; (iv) concentración de metales; (v) peso molecular; (vi) relación de hidrógeno a carbono; (vii) contenido de asfalteno; y (viii) tendencia formadora de sedimento.

Un "aceite pesado de menor calidad" y/o "mezcla de materias primas de menor calidad" puede tener por lo menos una característica de calidad menor comparada con la materia prima de aceite pesado inicial seleccionada de, pero no limitada a:

- (i) punto de ebullición más alto; (ii) concentración más alta de azufre; (iii) concentración más alta de nitrógeno; (iv)

concentración más alta de metales; (v) peso molecular más alto (frecuentemente indicado por la densidad y viscosidad más alta); (vi) relación menor de hidrógeno a carbono; (vii) contenido de asfalteno más alto; y (viii) tendencia formadora
5 de sedimento más grande.

El término "materia prima de oportunidad" se refiere a aceites pesados de menor calidad y mezclas de materias prima de aceite pesado de menor calidad que tienen por lo menos una característica de menor calidad comparada con una materia prima
10 de aceite pesado inicial.

Los términos "hidrocraqueo" e "hidroconversión" se referirán a un proceso cuyo propósito primario es reducir el intervalo de ebullición de una materia prima de aceite pesado y en el cual una porción sustancial de la materia prima se
15 convierte en productos con intervalos de ebullición menores que aquellos de la materia prima original. El hidrocraqueo o hidroconversión generalmente involucra la fragmentación de moléculas de hidrocarburo más grandes en fragmentos moleculares más pequeños que tienen un menor número de átomos de carbono y
20 una relación más alta de hidrógeno a carbono. El mecanismo mediante el cual ocurre el hidrocraqueo típicamente involucra la formación de radicales libres de hidrocarburo durante la fragmentación térmica, seguido por la finalización de los extremos o porciones de radicales libres con hidrógeno. Los
25 átomos de hidrógeno o radicales que reaccionan con radicales

libres de hidrocarburo durante el hidrocrackeo se pueden generar en o por los sitios de catalizador activos.

El término "hidrotratamiento" se referirá a operaciones cuyo propósito primario es remover impurezas tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales menores de la materia prima y saturar las olefinas y/o estabilizar los radicales libres de hidrocarburo al hacerlo reaccionar con hidrógeno antes que permitirles reaccionar con ellos mismos. El propósito primario es no cambiar el intervalo de ebullición de la materia prima. El hidrotratamiento frecuentemente en la mayoría se lleva a cabo utilizando un reactor de lecho fijo, aunque también se pueden utilizar otros reactores de hidroprocesamiento para el hidrotratamiento, un ejemplo del cual es un hidrotratador de lecho en ebullición.

Por supuesto, el "hidrocrackeo" o "hidroconversión" también puede involucrar la remoción de azufre y nitrógeno de una materia prima así como la saturación de olefina y otras reacciones típicamente asociadas con el "hidrotratamiento". Los términos "hidroprocesamiento" e "hidroconversión" se referirán ampliamente a ambos procesos de "hidrocrackeo" e "hidrotratamiento", que definen los extremos opuestos de un espectro, y todo en el medio a lo largo del espectro.

El término "reactor de hidrocrackeo" se referirá a cualquier recipiente en el cual el hidrocrackeo (*es decir*, reducción del intervalo de ebullición) de una materia prima en

la presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrocrackeo es el propósito primario. Los reactores de hidrocrackeo se caracterizan por tener un orificio de entrada en el cual una materia prima de aceite pesado e hidrógeno se puede introducir, un orificio de salida del cual una materia prima o material mejorado se puede retirar, y suficiente energía térmica para formar radicales libres de hidrocarburo con el fin de causar fragmentación de las moléculas de hidrocarburo más grandes en moléculas más pequeñas. Ejemplos de reactores de hidrocrackeo incluyen, pero no están limitados a, reactores en fase de suspensión (*es decir*, un sistema de gas-líquido, de dos fases), reactores de lecho en ebullición (*es decir*, un sistema de gas-líquido-sólido, de tres fases), reactores de lecho fijo (*es decir*, un sistema de tres fases que incluye un goteo de alimentación de líquido hacia abajo sobre o que fluye hacia arriba a través de un lecho fijo de catalizador heterogéneo sólido con hidrógeno que fluye típicamente de manera de co-corriente, pero posiblemente de contracorriente, al aceite pesado).

El término "temperatura de hidrocrackeo" se referirá a la temperatura mínima requerida para causar el hidrocrackeo significativo de una materia prima de aceite pesado. En general, las temperaturas de hidrocrackeo de preferencia se encontrarán dentro de un intervalo de aproximadamente 399°C (750°F) a aproximadamente 460°C (860°F), más de preferencia en

un intervalo de aproximadamente 418°C (785°F) a aproximadamente 443°C (830°F), y más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 421°C (790°F) a aproximadamente 440°C (825°F).

El término "reactor de hidrocrqueo de fase en
5 suspensión de gas-líquido" se referirá a un reactor de hidroprocesamiento que incluye una fase líquida continua y una fase dispersa gaseosa, que forma una "suspensión" de burbujas gaseosas dentro de la fase líquida. La fase líquida típicamente comprende una materia prima de hidrocarburo que puede contener
10 una baja concentración de partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas, y la fase gaseosa típicamente comprende gas hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición vaporizados. La fase líquida opcionalmente puede incluir un solvente donador de hidrógeno.
15 El término "reactor de hidrocrqueo de suspensión de tres fases, gas-líquido-sólido" se utiliza cuando un catalizador sólido se emplea junto con el líquido y el gas. El gas puede contener hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y productos de hidrocarburo de baja ebullición vaporizados. El término
20 "reactor de fase en suspensión" ampliamente se referirá a ambos tipos de reactores (*por ejemplo*, aquellos con partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas, aquellos con un catalizador de tamaño de micrón o de partícula más grande, y aquellos que incluyen ambos).

25 Los términos "catalizador heterogéneo sólido",

"catalizador heterogéneo" y "catalizador soportado" se referirán a catalizadores típicamente utilizados en sistemas de hidroprocesamiento de lecho en ebullición de lecho fijo, que incluyen catalizadores diseñados principalmente para

5 hidrocrackeo, hidroconversión, hidrodeshmetalización y/o hidrotratamiento. Un catalizador heterogéneo típicamente comprende: (i) un soporte de catalizador que tiene un área de superficie grande y canales o poros interconectados; y (ii) partículas de catalizador activo finas, tales como sulfuros de

10 cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno dispersas dentro de los canales o poros. Los poros del soporte típicamente son de tamaño limitado para mantener la integridad mecánica del catalizador heterogéneo y prevenir la descomposición y formación de finos excesivos en el reactor. Los catalizadores

15 heterogéneos se pueden producir como pelotillas cilíndricas o sólidos esféricos.

Los términos "partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas" y "catalizador disperso" se referirán a partículas de catalizador que tienen un tamaño de partícula que

20 es menor que 1 μm (un micrón), *por ejemplo*, que aproximadamente 500 nm en diámetro, o menor que aproximadamente 250 nm en diámetro, o menor que aproximadamente 100 nm en diámetro, o menor que aproximadamente 50 nm en diámetro, o menor que aproximadamente 25 nm en diámetro, o menor que aproximadamente

25 10 nm en diámetro, o menor que aproximadamente 5 nm en

diámetro. El término "partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas" pueden incluir compuestos de catalizador moleculares o molecularmente dispersos.

El término "catalizador molecularmente disperso" se referirá a compuestos de catalizador que son esencialmente "disueltos" o disociados de otros compuestos o moléculas de catalizador en una materia prima de hidrocarburo o diluyente adecuado. Éste puede incluir partículas de catalizador muy pequeñas que contienen unas cuantas moléculas de catalizador unidas conjuntamente (*por ejemplo*, 15 moléculas o menos).

Los términos "partículas de catalizador residuales" se referirán a partículas de catalizador que permanecen con un material mejorado cuando se transfieren de un recipiente a otro (*por ejemplo*, de un reactor de hidroprocesamiento a un separador y/u otro reactor de hidroprocesamiento).

El término "materia prima acondicionada" se referirá a una materia prima de hidrocarburo en la cual un precursor de catalizador se ha combinado y mezclado lo suficiente de modo que, en la descomposición del precursor de catalizador y la formación del catalizador activo, el catalizador comprenderá partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas formadas *in situ* dentro de la materia prima.

Los términos "mejora", "mejoramiento" y "mejorado", cuando se utilizan para describir una materia prima que está siendo o se ha sometido a hidroprocesamiento, o un material o

producto resultante, se referirá a una o más de una reducción en el peso molecular de la materia prima, una reducción en el intervalo de punto de ebullición de la materia prima, una reducción en la concentración de asfaltenos, una reducción en la concentración de radicales libres de hidrocarbano y/o una reducción en la cantidad de impurezas, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y metales.

El término "severidad" generalmente se refiere a la cantidad de energía que se introduce en el aceite pesado durante el hidroprocesamiento y frecuentemente se relaciona a la temperatura de operación del reactor de hidroprocesamiento (es decir, la temperatura más alta se relaciona a la severidad más alta; la temperatura más baja se relaciona a la severidad más baja) en combinación con la duración de la exposición de temperatura. La severidad incrementada generalmente incrementa la cantidad de productos de conversión producidos por el reactor de hidroprocesamiento, incluyendo tanto productos deseables como productos de conversión indeseables. Los productos de conversión deseables incluyen hidrocarburos de peso molecular reducido, punto de ebullición y gravedad específica, que pueden incluir productos finales tales como nafta, diesel, combustible para aviones, queroseno, cera, aceite combustible y los similares. Otros productos de conversión deseables incluyen hidrocarburos de ebullición más alta que además se pueden procesar utilizando procesos de

refinación y/o destilación convencionales. Los productos de conversión indeseables incluyen coque, sedimento, metales y otros materiales sólidos que pueden depositarse en el equipo de hidroprocesamiento y causar ensuciamiento, tal como los componentes interiores de reactores, separadores, filtros, tubos, torres, intercambiadores de calor y el catalizador heterogéneo. Los productos de conversión indeseables también pueden referirse a la parte residual no convertida que permanece después de la destilación, tales como fondos de la torre atmosférica ("ATB") o fondos de la torre al vacío ("VTB"). La minimización de los productos de conversión indeseables reduce el ensuciamiento del equipo y las detenciones requeridas para limpiar el equipo. No obstante, puede haber una cantidad deseable de residual no convertido en orden para el equipo de separación corriente abajo para funcionar apropiadamente y en orden para proporcionar un medio de transporte líquido para contener coque, sedimento, metales y otros materiales sólidos que de otra manera podrían depositarse sobre y ensuciar el equipo que se pueden transportar lejos por la parte residual restante.

Además de la temperatura, la "severidad" se puede relacionar a uno o ambos de "conversión" y "rendimiento". Si la severidad incrementada involucra conversión incrementada y/o rendimiento incrementado o disminuido puede depender de la calidad de la materia prima de aceite pesado y/o el balance de

masa del sistema de hidroprocesamiento total. Por ejemplo, donde se desea convertir una cantidad más grande de material de alimentación y/o proporcionar una cantidad más grande de material al equipo corriente abajo, la severidad incrementada puede involucrar principalmente el rendimiento incrementado sin incrementar necesariamente la conversión fraccionaria. Esto puede incluir el caso donde las fracciones residuales (ATB y/o VTB) se venden como aceite combustible y la conversión incrementada sin rendimiento incrementado podría disminuir la cantidad de este producto. En el caso donde se desea incrementar la relación de los materiales mejorados a fracciones residuales, puede ser deseable incrementar principalmente la conversión sin incrementar necesariamente el rendimiento. Donde la calidad del aceite pesado introducido en el reactor de hidroprocesamiento fluctúa, puede ser deseable incrementar o disminuir selectivamente uno o ambos de la conversión y rendimiento para mantener una relación deseada de materiales mejorados a las fracciones residuales y/o una cantidad o cantidades absolutas deseadas de producto(s) final que es producido.

Los términos "conversión" y "conversión fraccionada" se refieren a la proporción, frecuentemente expresada como un porcentaje, de aceite pesado que se convierte en materiales de menor ebullición y/o menor peso molecular. La conversión se expresa como un porcentaje del contenido residual inicial (es

decir componentes con punto de ebullición mayor que un punto de corte del residuo definido) que se convierte a productos con punto de ebullición menor que el punto de corte definido. La definición del punto de corte del residuo puede variar, y nominalmente puede incluir 524°C (975°F), 538°C (1000°F), 565°C (1050°F) y los similares. Esto se puede medir mediante el análisis con destilación de las corrientes de alimentación y de producto para determinar la concentración de componentes con el punto de ebullición mayor que el punto de corte definido. La conversión fraccionada se expresa como $(F-P)/F$, donde F es la cantidad de residual en las corrientes de alimentación combinadas y P es la cantidad en las corrientes de producto combinadas, donde tanto el contenido residual de alimentación como del producto se basan en la misma definición de punto de corte. La cantidad de residual más frecuentemente se define en base a la masa de los componentes con punto de ebullición mayor que el punto de corte definido, pero también se podrían utilizar definiciones volumétricas o molares.

El término "rendimiento" se refiere a la cantidad de material de alimentación que se introduce en el reactor de hidroprocesamiento como una función del tiempo. El rendimiento se puede expresar en términos volumétricos, tales como barriles por día, o en términos de masa, tales como toneladas métricas por hora. En la utilización común, el rendimiento se define como el gasto de alimentación de masa o volumétrico de

únicamente la materia prima de aceite pesado por sí misma (por ejemplo los fondos de torre al vacío o los similares). La definición normalmente no incluye cantidades de diluyentes u otros componentes que algunas veces se pueden incluir en las alimentaciones totales a una unidad de hidroconversión, aunque también se podría utilizar una definición que incluye aquellos otros componentes.

El término "sedimento" se refiere a sólidos contenidos en una corriente del líquido que pueden asentarse. Los sedimentos pueden incluir productos inorgánicos, coque o asfaltenos insolubles que precipitan en el enfriamiento después de la conversión. El sedimento en productos de petróleo comúnmente se mide utilizando el procedimiento de prueba de filtración caliente IP-375 para el sedimento residual en aceites combustibles residuales publicado como parte de ISO 10307 y ASTM D4870. Otras pruebas incluyen la prueba de sedimento IP-390 y la prueba de filtración caliente de Coraza. El sedimento se relaciona a los componentes del aceite que tienen una propensión para formar sólidos durante el procesamiento y el manejo. Estos componentes formadores de sólido tienen múltiples efectos indeseables en un proceso de hidroconversión, que incluye la degradación de la calidad del producto y problemas de capacidad de operación relacionados con el ensuciamiento. Se debe observar que aunque la definición estricta de sedimento se basa en la medición de sólidos en una

prueba de sedimento, es común para el término ser utilizado más flexiblemente para referirse a los componentes formadores de sólidos del aceite por sí mismo.

El término "ensuciamiento" se refiere a la formación
5 de una fase indeseable (ensuciador) que interfiere con el procesamiento. El ensuciador es normalmente un material o sólido carbonáceo que se deposita y se recolecta dentro del equipo de procesamiento. El ensuciamiento puede dar por resultado pérdida de producción debido a la detención del
10 equipo, desempeño disminuido del equipo, consumo de energía incrementado debido al efecto aislante de los depósitos ensuciantes en los intercambiadores de calor o calentadores, costos de mantenimiento incrementados para la limpieza del equipo, eficiencia reducida de los fraccionadores y reactividad
15 reducida de catalizador heterogéneo.

II. REACTORES Y SISTEMAS DE HIDROPROCESAMIENTO DE LECHO EN EBULLICIÓN

Las Figuras 2A-2D representan esquemáticamente ejemplos no limitantes de reactores y sistemas de
20 hidroprocesamiento de lecho en ebullición utilizados para hidroprocesar materias primas de hidrocarburo tal como aceite pesado, que se pueden mejorar con el uso de un sistema de catalizador doble de acuerdo con la invención. Será apreciado que los reactores y sistemas de hidroprocesamiento de lecho en
25 ebullición de ejemplo pueden incluir la separación de entre

etapas, el hidrotratamiento integrado y/o hidrocraqueo integrado.

La Figura 2A ilustra esquemáticamente un reactor de hidroprocesamiento de lecho en ebullición 10 utilizado en el sistema de hidrocraqueo LC-Fining desarrollado por C-E Lummus. El reactor de lecho en ebullición 10 incluye un orificio de entrada 12 cerca del fondo, a través del cual se introduce una materia prima 14 y el gas de hidrógeno presurizado 16, y un orificio de salida 18 en la parte de arriba, a través del cual se retira el material hidroprocesado 20.

El reactor 10 además incluye una zona de catalizador expandido 22 que comprende un catalizador heterogéneo 24 que se mantiene en un estado expandido o fluidizado contra la fuerza de gravedad por el movimiento hacia arriba de los hidrocarburos líquidos y el gas (esquemáticamente representado como burbujas 25) a través del reactor de lecho en ebullición 10. El extremo inferior de la zona de catalizador expandido 22 se define por una placa de rejilla distribuidora 26, que separa la zona de catalizador expandido 22 de una zona libre de catalizador heterogéneo inferior 28 ubicada entre el fondo del reactor de lecho en ebullición 10 y la placa de rejilla distribuidora 26. La placa de rejilla distribuidora 26 se configura para distribuir el gas de hidrógeno y los hidrocarburos uniformemente a través del reactor y previene al catalizador heterogéneo 24 de caer por la fuerza de gravedad en la zona

libre de catalizador heterogéneo inferior 28. El extremo superior de la zona de catalizador expandido 22 es la altura en la cual la fuerza hacia debajo de la gravedad comienza a igualar o exceder la fuerza de elevación de la materia prima que se mueve hacia arriba y el gas a través del reactor de lecho en ebullición 10 a medida que el catalizador heterogéneo 24 alcanza un nivel dado de expansión o separación. Arriba de la zona de catalizador expandido 22 está una zona libre de catalizador heterogéneo superior 30.

Los hidrocarburos y otros materiales dentro del reactor de lecho en ebullición 10 se recirculan continuamente de la zona libre de catalizador heterogéneo superior 30 a la zona libre de catalizador heterogéneo inferior 28 por medio de un canal de reciclado 32 posicionado en el centro del reactor de lecho en ebullición 10 conectado a una bomba de ebullición 34 en el fondo del reactor de lecho en ebullición 10. En la parte de arriba del canal de reciclado 32 está una copa de reciclado en forma de embudo 36 a través de la cual se retira la materia prima de la zona libre de catalizador heterogéneo superior 30. El material retirado hacia abajo a través del canal de reciclado 32 entra a la zona libre de catalizador inferior 28 y luego pasa hacia arriba a través de la placa de rejilla distribuidora 26 y en la zona de catalizador expandido 22, donde se mezcla con la materia prima recientemente adicionada 14 y el gas de hidrógeno 16 que entra al reactor de

lecho en ebullición 10 a través del orificio de entrada 1. Los materiales mezclados continuamente circulantes hacia arriba a través del reactor de lecho en ebullición 10 ventajosamente mantiene el catalizador heterogéneo 24 en un estado expandido o
5 fluidizado dentro de la zona de catalizador expandido 22, minimiza la canalización, controla las velocidades de reacción y mantiene el calor liberado por las reacciones de hidrogenación exotérmicas a un nivel seguro.

El catalizador heterogéneo fresco 24 se introduce en
10 el reactor de lecho en ebullición 10, tal como la zona de catalizador expandido 22, a través de un tubo de entrada de catalizador 38, que pasa a través de la parte de arriba del reactor de lecho en ebullición 10 y directamente en la zona de catalizador expandido 22. El catalizador heterogéneo agotado 24
15 se retira de la zona de catalizador expandido 22 a través de un tubo de extracción de catalizador 40 que pasa de un extremo inferior de la zona de catalizador expandido 22 a través de la placa de rejilla distribuidora 26 y el fondo del reactor de lecho en ebullición 10. Será apreciado que el tubo de
20 extracción de catalizador 40 es incapaz de diferenciar entre el catalizador completamente agotado, el catalizador parcialmente agotado pero activo, y el catalizador recientemente adicionado tal que una distribución aleatoria de catalizador heterogéneo 24 se retira típicamente del reactor de lecho en ebullición 10
25 como catalizador "agotado".

El material mejorado 20 retirado del reactor de lecho en ebullición 10 se puede introducir en un separador 42 (por ejemplo, separador caliente, separador de diferencial de presión de entre etapas o torre de destilación, tal como atmosférica o al vacío). El separador 42 separa una o más fracciones volátiles 46 de una fracción no volátil 48.

La Figura 2B ilustra esquemáticamente un reactor de lecho en ebullición 110 utilizado en el sistema de hidrocrackeo H-Oil desarrollado por Hydrocarbon Research Incorporated y actualmente con licencia por Axens. El reactor de lecho en ebullición 110 incluye un orificio de entrada 112, a través del cual una materia prima de aceite pesado 114 y el gas de hidrógeno presurizado 116 se introducen, y un orificio de salida 118, a través del cual se retira el material mejorado 120. Una zona de catalizador expandido 122 que comprende un catalizador heterogéneo 124 se une por una placa de rejilla distribuidora 126, que separa la zona de catalizador expandido 122 de una zona libre de catalizador inferior 128 entre el fondo del reactor 110 y la placa de rejilla distribuidora 126, y un extremo superior 129, que define un límite aproximado entre la zona de catalizador expandido 122 y una zona libre de catalizador superior 130. La línea de límite de guiones 131 ilustra esquemáticamente el nivel aproximado del catalizador heterogéneo 124 cuando no está en un estado expandido o fluidizado.

Los materiales se recirculan continuamente dentro del reactor 110 mediante un canal de reciclado 132 conectado a una bomba en ebullición 134 posicionada afuera del reactor 110. Los materiales se retiran a través de una copa de reciclado en forma de embudo 136 de la zona libre de catalizador superior 130. La copa de reciclado 136 está en forma de espiral, que mantiene las burbujas de hidrógeno separadas 125 del material de reciclado 132 para prevenir la cavitación de la bomba en ebullición 134. El material reciclado 132 entra a la zona libre de catalizador inferior 128, donde se mezcla con la materia prima fresca 116 y el gas de hidrógeno 118, y la mezcla pasa hacia arriba a través de la placa de rejilla distribuidora 126 y en la zona de catalizador expandido 122. El catalizador fresco 124 se introduce en la zona de catalizador expandido 122 a través de un tubo de entrada de catalizador 136, y el catalizador agotado 124 se retira de la zona de catalizador expandido 122 a través de un tubo de descarga de catalizador 140.

La diferencia principal entre el reactor de lecho en ebullición H-Oil 110 y el reactor de lecho en ebullición LC-Fining 10 es la ubicación de la bomba en ebullición. La bomba en ebullición 134 en el reactor H-Oil 110 se ubica externa a la cámara de reacción. La materia prima recirculante se introduce en un orificio de recirculación 141 en el fondo del reactor 110. El orificio de recirculación 141 incluye un distribuidor

143, que ayuda a distribuir uniformemente los materiales a través de la zona libre de catalizador inferior 128. El material mejorado 120 se muestra que es enviado a un separador 142, que separa una o más fracciones volátiles 146 de una
5 fracción no volátil 148.

La Figura 2C ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición 200 que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición. El sistema de hidroprocesamiento 200, un ejemplo del cual es una unidad de
10 hidroprocesamiento LC-Fining, puede incluir tres reactores de lecho en ebullición 210 en serie para mejorar una materia prima 214. La materia prima 214 se introduce en un primer reactor de lecho en ebullición 210a junto con gas de hidrógeno 216, ambos de los cuales se pasan a través de calentadores respectivos
15 antes de entrar al reactor. El material mejorado 220a del primer reactor de lecho en ebullición 210a se introduce junto con el gas de hidrógeno adicional 216 en un segundo reactor de lecho en ebullición 210b. El material mejorado 220b del segundo reactor de lecho en ebullición 210b se introduce junto con el
20 gas de hidrógeno adicional 216 en un tercer reactor de lecho en ebullición 210c.

Se debe entender que uno o más separadores de entre etapas opcionalmente se puede interponer entre el primero y segundo reactores 210a, 210b y/o segundo y tercero reactores
25 210b, 210c, con el fin de remover las fracciones de ebullición

menor y los gases de una fracción no volátil que contiene hidrocarburos líquidos y partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersa residuales. Puede ser deseable remover alcanos inferiores, tales como hexanos y heptanos, que son
5 productos de combustible valiosos pero solventes deficientes para asfaltenos. La remoción de materiales volátiles entre múltiples reactores aumenta la producción de productos valiosos e incrementa la solubilidad de los asfaltenos en la fracción líquida de hidrocarburo alimentada al reactor(es) corriente
10 abajo. Ambos incrementan la eficiencia del sistema de hidroprocesamiento total.

El material mejorado 220c del tercer reactor de lecho en ebullición 210c se envía a un separador de alta temperatura 242a, que separa las fracciones volátiles y no volátiles. La
15 fracción volátil 246a pasa a través de un intercambiador de calor 250, que precalienta el gas de hidrógeno 216 antes de ser introducido en el primer reactor de lecho en ebullición 210a. La fracción volátil un poco enfriado 246a se envía a un separador de temperatura media 242b, que separa una fracción
20 volátil restante 246b de una fracción líquida resultante 248b que se forma como resultado del enfriamiento por el intercambiador de calor 250. La fracción volátil restante 246b se envía corriente abajo a un separador de baja temperatura 246c para la separación adicional en una fracción gaseosa 252c
25 y una fracción líquida desgasificada 248c.

Una fracción líquida 248a del separador de alta temperatura 242a se envía junto con la fracción líquida resultante 248b del separador de temperatura media 242b a un separador de baja presión 242d, que separa el gas rico en hidrógeno 252d de una fracción líquida desgasificada 248d, que luego se mezcla con la fracción líquida desgasificada 248c del separador de baja temperatura 242c y se fracciona en productos. La fracción gaseosa 252c del separador de baja temperatura 242c se purifica en gas de suministro, gas de purga y gas de hidrógeno 216. El gas de hidrógeno 216 se comprime, se mezcla con el gas de hidrógeno de reposición 216a, y ya sea que se pasa a través del intercambiador de calor 250 y se introduce en el primer reactor de lecho en ebullición 210a junto con la materia prima 216 o se introduce directamente en el segundo y tercer reactores de lecho en ebullición 210b y 210b.

La Figura 2D ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición 200 que comprende múltiples reactores de lecho en ebullición, similar al sistema ilustrado en la Figura 2C, pero que muestra un separador de entre etapas 221 interpuesto entre el segundo y tercer reactores 210b, 210c (aunque el separador de entre etapas 221 se puede interponer entre el primero y segundo reactores 210a, 210b). Como se ilustra, el efluente del reactor de segunda etapa 210b entra al separador de entre etapas 221, que puede ser un separador de alta temperatura, de alta presión. La

fracción líquida del separador 221 se combina con una porción del hidrógeno reciclado de la línea 216 y luego entra al reactor de tercera etapa 210c. La fracción de vapor del separador de entre etapas 221 se desvía al reactor de tercera
5 etapa 210c, se mezcla con el efluente del reactor de tercera etapa 210c, y luego pasa a un separador de alta temperatura, de alta presión 242a.

Esto permite que los componentes más saturados, más ligeros en las primeras dos etapas del reactor se desvíen al
10 reactor de tercera etapa 210c. Los beneficios de estos son (1) una carga de vapor reducida en el reactor de tercera etapa, que incrementa la utilización de volumen del reactor de tercera etapa para convertir los componentes pesados restantes, y (2) una concentración reducida de componentes "anti-solvente"
15 (saturados) que pueden desestabilizar los asfaltenos en el reactor de tercera etapa 210c.

En modalidades preferidas, los sistemas de hidroprocesamiento se configuran y se operan para promover las reacciones de hidrocraqueo antes que el hidrotratamiento
20 simple, que es una forma menos severa de hidroprocesamiento. El hidrocraqueo involucra la ruptura de los enlaces moleculares de carbono-carbono, tal como la reducción del peso molecular de moléculas de hidrocarburo más grandes y/o la abertura del anillo de los compuestos aromáticos. El hidrotratamiento, por
25 otra parte, principalmente involucra la hidrogenación de

hidrocarburos insaturados, con mínima o ninguna ruptura de los enlaces moleculares de carbono-carbono. Para promover el hidrocrackeo antes que las reacciones de hidrotratamiento simples, el reactor(es) de hidroprocesamiento se opera de preferencia a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 750°C (399°C) a aproximadamente 860°F (460°C), más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 780°F (416°C) a aproximadamente 830°F (443°C), se operan de preferencia a una presión en un intervalo de aproximadamente 1000 psig (6.9 MPa) a aproximadamente 3000 psig (20.7 MPa), más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 1500 psig (10.3 MPa) a aproximadamente 2500 psig (17.2 MPa), y de preferencia se operan a una velocidad espacial (*por ejemplo*, Velocidad Espacial por Hora del Líquido, o LHSV, definido como la relación de volumen de alimentación al volumen de reactor por hora) en un intervalo de aproximadamente 0.05 hr⁻¹ a aproximadamente 0.45 hr⁻¹, más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 0.15 hr⁻¹ a aproximadamente 0.35 hr⁻¹. La diferencia entre el hidrocrackeo y el hidrotratamiento también se puede expresar en términos de la conversión residual (en donde el hidrocrackeo da por resultado la conversión sustancial de hidrocarburos de más alta ebullición a más baja ebullición, mientras que el hidrotratamiento no lo hace). Los sistemas de hidroprocesamiento descritos en la presente pueden dar por resultado una conversión residual en un intervalo de

aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, de preferencia en un intervalo de aproximadamente 55% a aproximadamente 80%. El intervalo de conversión preferido típicamente depende del tipo de materia prima debido a las diferencias en la dificultad de procesamiento entre diferentes materias primas. Típicamente, la conversión será por lo menos aproximadamente 5% más alta, de preferencia por lo menos aproximadamente 10% más alta, comparada con la operación de un reactor de lecho en ebullición antes de la mejora con la utilización de un sistema de catalizador doble como es descrito en la presente.

III. MEJORA DE UN REACTOR DE HIDROPROCESAMIENTO DE LECHO EN EBULLICIÓN

La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un método ejemplar para mejorar un reactor de lecho en ebullición con el uso de un sistema de catalizador doble con el fin de hidroprocesar una materia prima de oportunidad y operar con materias primas de oportunidad. La Figura 3 más particularmente ilustra un método que comprende: (1) inicialmente operar un reactor de lecho en ebullición utilizando un catalizador heterogéneo para hidroprocesar una materia prima de aceite pesado inicial en una tasa inicial de producción de productos convertidos; (2) adicionar partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas al reactor de lecho en ebullición para formar un reactor de lecho en ebullición mejorado que tiene un sistema de catalizador doble comprendido de partículas de

catalizador de sulfuro de metal dispersas y catalizador heterogéneo; y (3) operar el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble para hidroprocesar periódicamente materias primas que contienen una o más materias primas de oportunidad (*por ejemplo, aceites pesados de menor calidad y/o mezclas de materia prima de menor calidad*) mientras que mantienen la tasa de producción de productos convertidos por lo menos tan alta como la tasa inicial.

De acuerdo con algunas modalidades, el catalizador heterogéneo utilizado cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición en una tasa inicial de producción de productos convertidos es un catalizador comercialmente disponible que se utiliza típicamente en reactores de lecho en ebullición. Para maximizar la eficiencia, la tasa inicial de producción de productos convertidos ventajosamente se puede obtener utilizando una severidad del reactor en el cual la formación de sedimento y el ensuciamiento se mantienen dentro de niveles aceptables. El hidroprocesamiento de una materia prima de oportunidad de menor calidad sin mejorar el reactor en ebullición con el uso de un sistema de catalizador doble por lo tanto puede dar por resultado formación de sedimento excesiva y ensuciamiento del equipo indeseable, que de otra manera requeriría más detención frecuente y limpieza del reactor de hidroprocesamiento y equipo relacionado, tales como tubos,

torres, filtros, calentadores, catalizador heterogéneo y/o equipo de separación.

Con el fin de resistir la tendencia de las materias primas de oportunidad para incrementar la producción de
5 sedimento, el ensuciamiento del equipo y la necesidad por la detención más frecuente y el mantenimiento, el reactor de lecho en ebullición se mejora para comenzar utilizando un sistema de catalizador doble que comprende un catalizador heterogéneo y partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas.

10 En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado involucra el hidroprocesamiento de una mezcla de materia prima de menor calidad que comprende una materia prima de aceite pesado inicial (o aceite pesado de calidad similar) y por lo menos 5%, o por lo menos 10%, o por
15 lo menos 20%, o por lo menos 30%, o por lo menos 40%, de un aceite pesado de menor calidad (o materia prima de oportunidad) y hasta 100%, 90%, 80%, 70%, 60% o 50%.

En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado involucra el hidroprocesamiento de
20 un aceite pesado de menor calidad en lugar de la materia prima de aceite pesado inicial. A manera de ejemplo, el aceite pesado de menor calidad que se mezcla con o se hidroprocesa en lugar de la materia prima de aceite pesado inicial comprende por lo menos uno de petróleo crudo pesado, bitumen de arenas de
25 aceite, residuos del proceso de refinería, fondos de torre

atmosférica que tiene un punto de ebullición nominal de por lo menos 343°C (650°F), fondos de la torre al vacío que tienen un punto de ebullición nominal de por lo menos 524°C (975°F), parte residual de un separador caliente, brea residual o
5 residuo al vacío.

La operación del reactor de lecho en ebullición mejorado para mantener o incrementar la tasa inicial de producción de productos convertidos puede involucrar la operación en la misma o incrementada severidad aunque una
10 materia prima de oportunidad está siendo hidropcesada comparada con cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición. La severidad incrementada puede incluir la operación en temperatura más alta, conversión incrementada y/o rendimiento incrementado que cuando se opera inicialmente en
15 las condiciones iniciales.

En algunas modalidades, la operación del reactor mejorado con severidad del reactor incrementada incluye incrementar la temperatura de operación del reactor de lecho en ebullición mejorado por nominalmente al menos aproximadamente
20 2.5°C, o al menos aproximadamente 5°C, al menos aproximadamente 7.5°C, o al menos aproximadamente 10°C, o al menos aproximadamente 15°C, que cuando se opera en las condiciones iniciales.

En algunas modalidades, la operación del reactor
25 mejorado con conversión incrementada incluye incrementar la

conversión del reactor de lecho en ebullición mejorado por al menos aproximadamente 1%, o al menos aproximadamente 5%, o al menos aproximadamente 10%, o al menos aproximadamente 15%, que cuando se opera en las condiciones iniciales.

5 En algunas modalidades, la operación del reactor mejorado con rendimiento incrementado incluye incrementar el rendimiento del reactor de lecho en ebullición mejorado por al menos aproximadamente 2.5%, o al menos aproximadamente 5%, o al menos aproximadamente 10%, o al menos aproximadamente 15%, o al
10 menos aproximadamente 20% (*por ejemplo*, 24%) que cuando se opera en las condiciones iniciales.

Las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas se pueden generar por separado y luego adicionar al reactor de lecho en ebullición cuando se forma el sistema de
15 catalizador doble. Alternativamente o además, por lo menos una porción de las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas se pueden generar *in situ* dentro del reactor de lecho en ebullición.

En algunas modalidades, las partículas de catalizador
20 de sulfuro de metal dispersas se forman ventajosamente *in situ* dentro de una totalidad de una materia prima de aceite pesado. Esto se puede realizar al mezclar inicialmente un precursor de catalizador con una totalidad de la materia prima de aceite pesado para formar una materia prima acondicionada y después
25 calentar la materia prima acondicionada para descomponer el

precursor de catalizador y causar o permitir que el metal de catalizador reaccione con el azufre y/o moléculas que contienen azufre dentro y/o adicionadas al aceite pesado para formar las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas.

5 El precursor de catalizador puede ser soluble en aceite y tener una temperatura de descomposición en un intervalo de aproximadamente 100°C (212°F) a aproximadamente 350°C (662°F), o en un intervalo de aproximadamente 150°C (302°F) a aproximadamente 300°C (572°F), o en un intervalo de
10 aproximadamente 175°C (347°F) a aproximadamente 250°C (482°F). Los precursores de catalizador de ejemplo incluyen complejos o compuestos organometálicos, más específicamente compuestos o complejos solubles en aceite de metales de transición y ácidos orgánicos, que tienen una temperatura de descomposición o
15 intervalo bastante alto para evitar la descomposición sustancial cuando se mezclan con una materia prima de aceite pesado bajo condiciones de mezclado adecuadas. Cuando se mezcla el precursor de catalizador con un diluyente de aceite de hidrocarburo, es ventajoso mantener el diluyente a una
20 temperatura por abajo de la cual se presenta la descomposición significativa del precursor de catalizador. Un experto en la técnica, después de la presente descripción, puede seleccionar un perfil de temperatura de mezclado que da por resultado el mezclado íntimo de una composición de precursor seleccionada
25 sin descomposición sustancial antes de la formación de las

partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas.

Los precursores de catalizador de ejemplo incluyen, pero no están limitados a, 2-etilhexanoato de molibdeno, octoato de molibdeno, naftanato de molibdeno, naftanato de vanadio, octoato de vanadio, hexacarbonilo de molibdeno, hexacarbonilo de vanadio y pentacarbonilo de hierro. Otros precursores de catalizador incluyen sales de molibdeno que incluye una pluralidad de átomos de molibdeno catiónicos y una pluralidad de aniones de carboxilato de por lo menos 8 átomos de carbono y que son por lo menos uno de (a) aromático, (b) alicíclico o (c) ramificado, insaturado y alifático. A manera de ejemplo, cada anión de carboxilato puede tener entre 8 y 17 átomos de carbono o entre 11 y 15 átomos de carbono. Ejemplos de aniones de carboxilato que se ajustan a por lo menos una de las categorías anteriores incluyen aniones de carboxilato derivadas de ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste de ácido 3-ciclopentilpropiónico, ácido ciclohexanbutírico, ácido bifenil-2-carboxílico, ácido 4-heptilbenzoico, ácido 5-fenilvalérico, ácido geránico (ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico) y combinaciones de los mismos.

En otras modalidades, los aniones de carboxilato para el uso en la elaboración de compuestos precursores de catalizador de molibdeno solubles en aceite, térmicamente estables se derivan de ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste de ácido 3-ciclopentilpropiónico, ácido

ciclohexanbutírico, ácido bifenil-2-carboxílico, ácido 4-heptilbenzoico, ácido 5-fenilvalérico, ácido geránico (ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico), ácido 10-undecenoico, ácido dodecanoico y combinaciones de los mismos. Se ha descubierto
5 que los precursores de catalizadores de molibdeno hechos utilizando aniones de carboxilato derivados de los ácidos carboxílicos anteriores poseen estabilidad térmica mejorada.

Los precursores de catalizador con estabilidad térmica más alta pueden tener una primera temperatura de
10 descomposición más alta que 210°C, más alta que aproximadamente 225°C, más alta que aproximadamente 230°C, más alta que aproximadamente 240°C, más alta que aproximadamente 275°C o más alta que aproximadamente 290°C. Tales precursores de catalizador pueden tener una temperatura de descomposición pico
15 o máxima más alta que 250°C, o más alta que aproximadamente 260°C, o más alta que aproximadamente 270°C, o más alta que aproximadamente 280°C, o más alta que aproximadamente 290°C, o más alta que aproximadamente 330°C.

Uno de habilidad en la técnica, después de la
20 presente descripción, puede seleccionar un perfil de temperatura de mezclado que da por resultado el mezclado íntimo de una composición de precursor seleccionada sin descomposición sustancial antes de la formación de las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas.

25 Mientras que está dentro del alcance de la invención

mezclar directamente la composición de precursor de catalizador con la materia prima de aceite pesado, se debe tener cuidado en tales casos de mezclar los componentes por un tiempo suficiente para mezclar completamente la composición de precursor dentro
5 de la materia prima antes de que se haya presentado la descomposición sustancial de la composición de precursor. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 5,578,197 de Cyr y colaboradores, la descripción de la cual se incorpora por referencia, describe un método mediante el cual el 2-etil
10 hexanoato de molibdeno se mezcló con el residuo de la torre al vacío de bitumen durante 24 horas antes de que la mezcla resultante se calentara en un recipiente de reacción para formar el compuesto de catalizador y para efectuar el hidrocrackeo (ver col. 10, líneas 4-43). Mientras que el
15 mezclado de 24 horas en un ambiente de prueba puede ser completamente aceptable, tal como tiempos de mezclado largos se pueden hacer ciertas operaciones industriales prohibitivamente costosas. Para asegurar el mezclado completo del precursor de catalizador dentro del aceite pesado antes del calentamiento
20 para formar el catalizador activo, una serie de etapas de mezclado se realizan por un diferente aparato de mezclado antes de calentar la materia prima acondicionada. Estos pueden incluir uno o más mezcladores en línea de bajo esfuerzo cortante, seguido por uno o más mezcladores de alto esfuerzo
25 cortante, seguido por un recipiente de compensación y el

sistema alrededor de la bomba. Seguido por una o más bombas de alta presión de múltiples etapas utilizadas para presurizar la corriente de alimentación antes de introducirla en un reactor de hidroprocesamiento.

5 En algunas modalidades, la materia prima acondicionada se pre-calienta utilizando un aparato de calentamiento antes de entrar al reactor de hidroprocesamiento con el fin de formar por lo menos una porción de las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas *in situ* dentro del
10 aceite pesado. En otras modalidades, la materia prima acondicionada se calienta o además se calienta en el reactor de hidroprocesamiento con el fin de formar por lo menos una porción de las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas *in situ* dentro del aceite pesado.

15 En algunas modalidades, las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas se pueden formar en un proceso de múltiples etapas. Por ejemplo, una composición de precursor de catalizador soluble en aceite se puede pre-mezclar con un diluyente de hidrocarburo para formar una mezcla de precursor
20 diluido. Ejemplos de diluyentes de hidrocarburo adecuados incluyen, pero no están limitados a, aceite de gas al vacío (que típicamente tiene un intervalo de ebullición nominal de 360-524°C), aceite de decantación o aceite de ciclado (que típicamente tiene un intervalo de ebullición normal de 360°-
25 550°C) (680-1022°F), y aceite de gas (que típicamente tiene un

intervalo de ebullición nominal de 200°-360°C) (392-680°F), una porción de la materia prima de aceite pesado, y otros hidrocarburos que nominalmente ebulLEN a una temperatura más alta que aproximadamente 200°C.

5 La relación del precursor de catalizador al diluyente de aceite de hidrocarburo utilizada para hacer la mezcla de precursor diluido puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:1, o en un intervalo de aproximadamente 1:150 a aproximadamente 1:2, o en intervalo
10 de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:5 (*por ejemplo*, 1:100, 1:50.1:30 o 1:10).

 La cantidad de metal catalizador (*por ejemplo*, molibdeno) en la mezcla de precursor diluida está de preferencia en un intervalo de aproximadamente 100 ppm a
15 aproximadamente 7000 ppm en peso de la mezcla de precursor diluida, más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 4000 ppm en peso de la mezcla de precursor diluida.

 El precursor de catalizador se mezcla ventajosamente
20 con el diluyente de hidrocarburo por abajo de una temperatura en la cual se descompone una porción significativa de la composición de precursor de catalizador. El mezclado se puede realizar a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 25°C (77°F) a aproximadamente 250°C (482°F), o en un intervalo
25 de aproximadamente 50°C (122°F) a aproximadamente 200°C

(392°F), o en un intervalo de aproximadamente 75°C (167°F) a aproximadamente 150°C (302°F), para formar la mezcla de precursor diluida. La temperatura en la cual se forma la mezcla de precursor diluida puede depender de la temperatura de descomposición y/u otras características del precursor de catalizador que es utilizado y/o características del diluyente de hidrocarburo, tal como la viscosidad.

El precursor de catalizador de preferencia se mezcla con el diluyente de aceite de hidrocarburo por un período de tiempo en un intervalo de aproximadamente 0.1 segundo a aproximadamente 5 minutos, o en un intervalo de aproximadamente 0.5 segundo a aproximadamente 3 minutos, o en un intervalo de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 minuto. El tiempo de mezclado real es dependiente, por lo menos en parte, sobre la temperatura (*es decir*, que afecta la viscosidad de los fluidos) y la intensidad del mezclado. La intensidad del mezclado es dependiente, por lo menos en parte, en el número de etapas, *por ejemplo*, para un mezclador estático en línea.

La pre-mezcla del precursor de catalizador con un diluyente de hidrocarburo para formar una mezcla de precursor diluida que luego se mezcla con la materia prima de aceite pesado grandemente ayuda a mezclar completa e íntimamente el precursor de catalizador dentro de la materia prima, particularmente en el período de tiempo relativamente corto requerido para operaciones industriales de gran escala. La

formación de una mezcla de precursor diluida acorta el tiempo de mezclado total al (1) reducir o eliminar las diferencias en la solubilidad entre un precursor de catalizador más polar y una materia prima de aceite pesado más hidrofóbica, (2) reducir
5 o eliminar diferencias en la reología entre el precursor de catalizador y la materia prima en el aceite pesado y/o (3) romper las moléculas de precursor de catalizador para formar un soluto dentro del diluyente de hidrocarburo que se dispersa más fácilmente dentro de la materia prima de aceite pesado.

10 La mezcla de precursor diluida luego se combina con la materia prima de aceite pesado y se mezcla durante un tiempo suficiente y de una manera para dispersar el precursor de catalizador por toda la materia prima para formar una materia prima acondicionada en la cual el precursor de catalizador se
15 mezcla completamente en el aceite pesado antes de la descomposición térmica y en la formación de las partículas de catalizador de sulfuro de metal activas. Con el fin de obtener el mezclado suficiente del precursor de catalizador dentro de la materia prima de aceite pesado, la mezcla de precursor
20 diluida y la materia prima de aceite pesado se mezclan ventajosamente durante un período de tiempo en un intervalo de aproximadamente 0.1 segundo a aproximadamente 5 minutos, o en un intervalo de aproximadamente 0.5 segundo a aproximadamente 3 minutos, o en un intervalo de aproximadamente 1 segundo a
25 aproximadamente 3 minutos. El incremento de vigorosidad y/o

energía de esfuerzo cortante del proceso de mezclado generalmente reduce el tiempo requerido para efectuar el mezclado completo.

Ejemplos del aparato de mezclado que se puede
5 utilizar para efectuar el mezclado completo del precursor de catalizador y/o mezcla de precursor diluida con el aceite pesado incluyen, pero no están limitados a, mezclado de alto esfuerzo cortante tal como el mezclado creado en un recipiente con un propulsor o impulsor de turbina; mezcladores en línea
10 estáticos múltiples; mezcladores en línea estáticos múltiples en combinación con mezcladores de alto esfuerzo cortante en línea; mezcladores en línea estáticos múltiples en combinación con mezcladores de alto esfuerzo cortante en línea seguido por un recipiente de compensación; combinaciones de los anteriores
15 seguido por una o más bombas centrífugas de múltiples etapas; y una o más bombas centrífugas de múltiples etapas. De acuerdo con algunas modalidades, el mezclado continuo antes que por lotes se puede llevar a cabo utilizando bombas de alta energía que tienen múltiples cámaras dentro de las cuales la
20 composición de precursor de catalizador y la materia prima de aceite pesado se revuelve y se mezclan como parte del proceso de bombeo por sí mismo. El aparato de mezclado anterior también se puede utilizar para el proceso de pre-mezclado discutido en lo anterior en el cual el precursor de catalizador se mezcla
25 con el diluyente de hidrocarburo para formar la mezcla de

precursor de catalizador.

En el caso de materias primas de aceite pesado que son sólidos o extremadamente viscosa a temperatura ambiente, tales materias primas ventajosamente se pueden calentar con el fin de ablandarlas y crear una materia prima que tenga viscosidad suficientemente baja para permitir el mezclado excelente del precursor de catalizador soluble en aceite en la composición de materia prima. En general, la disminución de la viscosidad de la materia prima de aceite pesado reducirá el tiempo requerido para efectuar el mezclado completo e íntimo de la composición de precursor soluble en aceite dentro de la materia prima.

La materia prima de aceite pesado y el precursor de catalizador y/o mezcla del precursor diluida se mezclan ventajosamente a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 25°C (77°F) a aproximadamente 350°C (662°F), o en un intervalo de aproximadamente 50°C (122°F) a aproximadamente 300°C (572°F), o en un intervalo de aproximadamente 75°C (167°F) a aproximadamente 250°C (482°F) para producir una materia prima acondicionada.

En el caso donde el precursor de catalizador se mezcla directamente con la materia prima de aceite pesado sin primero formar una mezcla de precursor diluida, puede ser ventajoso mezclar el precursor de catalizador y la materia prima de aceite pesado por abajo de una temperatura en la cual

se descompone una porción significativa de la composición de precursor de catalizador. Sin embargo, en el caso donde el precursor de catalizador se premezcla con un diluyente de hidrocarburo para formar una mezcla de precursor diluida, que
5 después se mezcla con la materia prima de aceite pesado, puede ser permisible para la materia prima de aceite pesado estar en o arriba de la temperatura de descomposición del precursor de catalizador. Esto es debido a que el diluyente de hidrocarburo protege a las moléculas de precursor de catalizador
10 individuales y las previene de la aglomeración para formar partículas más grandes, temporalmente aísla las moléculas de precursor de catalizador del calor del aceite pesado durante el mezclado, y facilita la dispersión de las moléculas de precursor de catalizador de manera suficiente rápidamente por
15 toda la materia prima de aceite pesado antes de la descomposición para liberar metal. Además, el calentamiento adicional de la materia prima puede ser necesario para liberar sulfuro de hidrógeno de las moléculas que llevan azufre en el aceite pesado para formar las partículas de catalizador de
20 sulfuro de metal. De esta manera, la dilución progresiva del precursor de catalizador permite un alto nivel de dispersión dentro de la materia prima de aceite pesado, que da por resultado la formación de partículas de catalizador de sulfuro de metal altamente dispersas, aún donde la materia prima está a
25 una temperatura arriba de la temperatura de descomposición del

precursor de catalizador.

Después de que el precursor de catalizador se ha mezclado bien por todo el aceite pesado para producir una materia prima acondicionada, esta composición luego se calienta para causar descomposición del precursor de catalizador para liberar metal de catalizador del mismo, causarle o permitirle que reaccione con azufre dentro y/o adicionado al aceite pesado, y formar las partículas de catalizador de sulfuro de metal activas. El metal del precursor de catalizador inicialmente puede formar un óxido de metal, que luego reacciona con azufre en el aceite pesado para producir un compuesto de sulfuro de metal que forma el catalizador activo final. En el caso donde la materia prima de aceite pesado incluye azufre suficiente o en exceso, el catalizador activado final se puede formar *in situ* al calentar la materia prima de aceite pesado a una temperatura suficiente para liberar azufre de la misma. En algunos casos, el azufre se puede liberar a la misma temperatura que se descompone la composición de precursor. En otros casos, se puede requerir calentamiento adicional a una temperatura más alta.

Si el precursor de catalizador se mezcla completamente por todo el aceite pesado, por lo menos una porción sustancial de los iones metálicos liberados será suficientemente cubierto o protegido de otros iones metálicos de modo que formar un catalizador molecularmente disperso en la

reacciona con azufre para formar el compuesto de sulfuro de metal. Bajo algunas circunstancias, se puede presentar aglomeración menor, produciendo partículas de catalizador de tamaño coloidal. Sin embargo, se cree que teniendo cuidado de
5 mezclar completamente el precursor de catalizador por toda la materia prima antes de la descomposición térmica del precursor de catalizador se pueden producir moléculas de catalizador individuales antes que partículas coloidales. El mezclado simple, mientras que no logra mezclar lo suficiente, el
10 precursor de catalizador con la materia prima típicamente causa formación de compuestos de sulfuro de metal aglomerados grandes que son de tamaño de micrón o más grandes.

Con el fin de formar partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas, la materia prima acondicionada se
15 calienta a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 275°C (527°F) a aproximadamente 450°C (842°F), o en un intervalo de aproximadamente 310°C (590°F) a aproximadamente 430°C (806°F), o en un intervalo de aproximadamente 330°C (626°F) a aproximadamente 410°C (770°F).

20 La concentración inicial de metal de catalizador proporcionada por las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas puede estar en un intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm en peso de la materia prima de aceite pesado, o en un intervalo de aproximadamente 5 ppm a
25 aproximadamente 300 ppm, o en un intervalo de aproximadamente

10 ppm a aproximadamente 100 ppm. El catalizador puede llegar a ser más concentrado a medida que se remueven las fracciones volátiles de una fracción residual.

En el caso donde la materia prima de aceite pesado
5 incluye una cantidad significativa de moléculas de asfalteno, las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas de preferencia pueden asociarse con, o permanecer en estrecha proximidad a, las moléculas de asfalteno. Las moléculas de asfalteno pueden tener una mayor afinidad para las partículas
10 de catalizador de sulfuro de metal puesto que las moléculas de asfalteno son generalmente más hidrofílicas y menos hidrofóbicas que otros hidrocarburos contenidos dentro del aceite pesado. Debido a que las partículas de catalizador de sulfuro de metal tienden a ser muy hidrofílicas, las partículas
15 o moléculas individuales tenderán a migrar hacia las porciones más hidrofílicas o las moléculas dentro de la materia prima de aceite pesado.

Mientras que la naturaleza altamente polar de las partículas de catalizador de sulfuro de metal causa o les
20 permite asociarse con moléculas de asfalteno, es la incompatibilidad general entre los compuestos de catalizador altamente polares y el aceite pesado hidrofóbico que necesita el mezclado íntimo o completo mencionado en lo anterior de la composición de precursor de catalizador dentro del aceite
25 pesado antes de la descomposición y formación de las partículas

de catalizador activas. Debido a que los compuestos de catalizador de metal son altamente polares, ellos no se pueden dispersar de manera efectiva dentro del aceite pesado si se adicionan directamente al mismo. En términos prácticos, la
5 formación de partículas de catalizador activas más pequeñas da por resultado un número más grande de partículas de catalizador que proporcionan sitios de catalizador más uniformemente distribuidos por todo el aceite pesado.

IV. REACTOR DE LECHO EN EBULLICIÓN MEJORADO

10 La Figura 4 ilustra esquemáticamente un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición mejorado de ejemplo 400 que se puede utilizar en los métodos y sistemas descritos. El sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición 400 incluye un reactor de lecho en ebullición mejorado 430 y un
15 separador caliente 404 (u otro separador, tal como una torre de destilación). Para crear el reactor de lecho en ebullición mejorado 430, un precursor de catalizador 402 se pre-mezcla inicialmente con un diluyente de hidrocarburo 404 en uno o más mezcladores 406 para formar una mezcla de precursor de
20 catalizador 409. La mezcla de precursor de catalizador 409 se adiciona a la materia prima 408 y se mezcla con la materia prima en uno o más mezcladores 410 para formar la materia prima acondicionada 411. La materia prima acondicionada se alimenta a un recipiente de compensación 412 con una bomba alrededor 414
25 para causar el mezclado y dispersión adicional del precursor de

catalizador dentro de la materia prima acondicionada.

La materia prima acondicionada del recipiente de compensación 412 se presuriza por una o más bombas 416, se pasa a través de un pre-calentador 418 y se alimenta en el reactor de lecho en ebullición 430 junto con gas de hidrógeno presurizado 420 a través de un orificio de entrada 436 ubicado en o cerca del fondo del reactor de lecho en ebullición 430. El material de aceite pesado 426 en el reactor de lecho en ebullición 430 contiene partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas, esquemáticamente representadas como partículas de catalizador 424.

La materia prima de aceite pesado 408 puede comprender cualquier materia prima de combustible fósil deseada y/o fracción de la misma que incluye, pero no limitada a, uno o más de crudo pesado, bitumen de arenas de aceite, fondo de las fracciones de barril de petróleo crudo, fondos de la torre atmosférica, fondos de la torre al vacío, alquitrán de carbón mineral, carbón mineral licuado y otras fracciones residuales. En algunas modalidades, la materia prima de aceite pesado 408 puede incluir una fracción significativa de hidrocarburos de alto punto de ebullición (*es decir*, nominalmente en o arriba de 343°C (650°F), de manera más particular nominalmente en o arriba de aproximadamente 524°C (975°F)) y/o asfaltenos. Los asfaltenos son moléculas de hidrocarburo complejas que incluyen una relación relativamente baja de hidrógeno a carbono que es

el resultado de un número sustancial de anillos aromáticos y nafténicos condensados con cadenas laterales parafínicas (Ver la Figura 1). Las láminas que consisten de los anillos aromáticos y nafténicos condensados se mantienen conjuntamente
5 por los heteroátomos tales como azufre o nitrógeno y/o puentes de polimetileno, enlaces de tio-éter y complejos de vanadio y níquel. La fracción de asfalteno también contiene un contenido más alto de azufre y nitrógeno que el petróleo crudo o el resto del residual al vacío, y también contiene concentraciones más
10 alta de compuestos formadores de carbono (*es decir*, que forman precursores de coque y sedimento).

El reactor de lecho en ebullición 430 además incluye una zona de catalizador expandido 442 que comprende un catalizador heterogéneo 444. Una zona libre de catalizador
15 heterogéneo inferior 448 se ubica por abajo de la zona de catalizador expandido 442, y una zona libre de catalizador heterogéneo superior 450 se ubica arriba de la zona de catalizador expandido 442. Las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas 424 se dispersan por todo el
20 material 426 dentro del reactor de lecho en ebullición 430, incluyendo la zona de catalizador expandido 442, las zonas libres de catalizador heterogéneo 448, 450, 452 para de esta manera están disponibles para promover las reacciones de mejoramiento dentro de lo que las zonas libres de catalizador
25 constituidas en el reactor de lecho en ebullición antes de ser

mejoradas para incluir el sistema de catalizador doble.

Para promover el hidrocrqueo antes que las reacciones de hidrotratamiento simples, el reactor(es) de hidroprocesamiento de preferencia se operan a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 750°F (399°C) a aproximadamente 860°F (460°C), más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 780°F (416°C) a aproximadamente 830°F (443°C), de preferencia se operan a una presión en un intervalo de aproximadamente 1000 psig (6.9 MPa) a aproximadamente 3000 psig (20.7 MPa), más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 1500 psig (10.3 MPa) a aproximadamente 2500 psig (17.2 MPa), y de preferencia se operan en una velocidad espacial (LHSV) en un intervalo de aproximadamente 0.05 hr⁻¹ a aproximadamente 0.45 hr⁻¹, más de preferencia en un intervalo de aproximadamente 0.15 hr⁻¹ a aproximadamente 0.35 hr⁻¹. La diferencia entre el hidrocrqueo y el hidrotratamiento también se puede expresar en términos de la conversión residual (en donde el hidrocrqueo da por resultado la conversión sustancial de hidrocarburos de más alta ebullición a menor ebullición, mientras que el hidrotratamiento no lo hace). Los sistemas de hidroprocesamiento descritos en la presente pueden dar por resultado una conversión residual en un intervalo de aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, de preferencia en un intervalo de aproximadamente 55% a aproximadamente 80%. El intervalo de conversión preferido

típicamente depende del tipo de materia prima debido a las diferencias en la dificultad de procesamiento entre diferentes materias primas. Típicamente, la conversión será por lo menos aproximadamente 5% más alta, de preferencia por lo menos
5 aproximadamente 10% más alta, comparada con la operación de un reactor de lecho en ebullición antes del mejoramiento que utiliza un sistema de catalizador doble como es descrito en la presente.

El material 426 en el reactor de lecho en ebullición
10 430 se recircula continuamente de la zona libre de catalizador heterogéneo superior 450 a la zona libre de catalizador heterogéneo inferior 448 por medio de un canal de reciclado 452 conectado a una bomba en ebullición 454. En la parte de arriba del canal de reciclado 452 está una copa de reciclado en forma
15 de embudo 456 a través de la cual el material 426 se retira de la zona libre de catalizador heterogéneo superior 450. El material reciclado 426 se mezcla con la materia prima acondicionada fresca 411 y el gas de hidrógeno 420.

El catalizador heterogéneo fresco 444 se introduce en
20 el reactor de lecho en ebullición 430 a través de un tubo de entrada de catalizador 458, y el catalizador heterogéneo agotado 444 se retira a través de un tubo de retiro de catalizador 460. Mientras que el tubo de retiro de catalizador 460 es incapaz de diferenciar entre el catalizador
25 completamente agotado, el catalizador parcialmente agotado pero

activo, y catalizador fresco, la existencia de las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas 424 proporciona actividad catalítica adicional, dentro de la zona de catalizador expandido 442, el canal de reciclado 452, y las zonas libres de catalizador heterogéneo inferior y superior 448, 450. La adición de hidrógeno a los hidrocarburos afuera del catalizador heterogéneo 444 minimiza la formación de sedimento y precursores de coque, que son frecuentemente responsables para desactivar el catalizador heterogéneo.

10 El reactor de lecho en ebullición 430 además incluye un orificio de salida 438 en o cerca de la parte de arriba a través de la cual se retira el material convertido 440. El material convertido 440 se introduce en el separador caliente o torre de destilación 404. El separador caliente o torre de destilación 404 separa una o más fracciones volátiles 405, que se retira de la parte de arriba del separador caliente 404, de una fracción residual 407, que es retirada de un fondo del separador caliente o torre de destilación 404. La fracción residual 407 contiene partículas de catalizador de sulfuro de metal residuales, esquemáticamente representadas como partículas de catalizador 424. Si es deseado, por lo menos una porción de la fracción residual 407 se puede reciclar nuevamente al reactor de lecho en ebullición 430 con el fin de formar parte del material de alimentación y para suministrar partículas de catalizador de sulfuro de metal adicionales.

25

Alternativamente, la fracción residual 407 además se puede procesar utilizando equipo de procesamiento corriente abajo, tal como otro reactor de lecho en ebullición. En ese caso, el separador 404 puede ser un separador de entre etapas.

5 En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado para hidropresar una materia prima de aceite pesado de menor calidad o mezcla de materia prima de menor calidad mientras que se utiliza el sistema de catalizador doble da por resultado una tasa de ensuciamiento
10 del equipo que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición.

 Por ejemplo, la tasa de ensuciamiento del equipo cuando se opera el reactor de lecho en ebullición mejorado que utiliza el sistema de catalizador doble puede dar por resultado
15 una frecuencia de detenciones del intercambiador de calor para limpieza que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aun cuando se procesan materias primas de oportunidad.

 Además o alternativamente, la tasa de ensuciamiento
20 del equipo cuando se opera el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble puede dar por resultado una frecuencia de detenciones de la torre de destilación atmosférica y/o al vacío para limpieza que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en
25 ebullición, aún cuando se procesan materias primas de

oportunidad.

Además o alternativamente, la tasa de ensuciamiento cuando se opera el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble puede dar por
5 resultado una frecuencia de cambios o limpieza de filtros y coladores que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aún cuando se procesan materias primas de oportunidad.

Además o alternativamente, la tasa de ensuciamiento
10 cuando se opera el reactor de lecho ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble puede dar por resultado una frecuencia de cambios a intercambiadores de calor de repuesto que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aún cuando se
15 procesan materias primas de oportunidad.

Además o alternativamente, la tasa de ensuciamiento cuando se opera el reactor de lecho ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble puede dar por resultado una tasa reducida de disminución de las temperaturas
20 exteriores en el equipo seleccionado de uno o más intercambiadores de calor, separadores o torres de destilación que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aún cuando se procesan materias primas de oportunidad.

25 Además o alternativamente, la tasa de ensuciamiento

cuando se opera el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble puede dar por resultado una tasa reducida de incrementar las temperaturas del metal de tubo del horno que cuando se opera inicialmente el
5 reactor de lecho en ebullición, aún cuando se procesan materias primas de oportunidad.

Además o alternativamente, la tasa de ensuciamiento cuando se opera el reactor de lecho en ebullición mejorado utilizando el sistema de catalizador doble puede dar por
10 resultado una tasa reducida de incremento de los factores de resistencia de ensuciamiento calculados para intercambiadores de calor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aún cuando se procesan materias primas de oportunidad.

15 En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado mientras que utiliza el sistema de catalizador doble puede dar por resultado una tasa de producción de sedimento que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aún
20 cuando se procesan materias primas de oportunidad. En algunas modalidades, la tasa de producción de sedimento se puede basar en una medición de sedimento en uno o más de: (1) un producto de fondos de la torre atmosférica; (2) un producto de fondos de la torre al vacío; (3) producto de un separador de baja presión
25 caliente; o (4) producto de aceite combustible antes o después

de la adición de las acciones de corte.

En algunas modalidades, la operación del reactor de lecho en ebullición mejorado mientras que utiliza el sistema de catalizador doble puede dar por resultado una concentración de sedimento de producto que es igual o menor que cuando se opera inicialmente el reactor de lecho en ebullición, aún cuando se procesan materias primas de oportunidad. En algunas modalidades, la concentración de sedimento de producto se puede basar en una medición de sedimento en uno o más de (1) un corte de producto de residuo atmosférico y/o un producto de fondos de la atmósfera atmosférica; (2) un corte de producto de residuo al vacío y/o un producto de fondos de la torre al vacío; (3) material alimentado en una torre atmosférica; (4) producto de un separador de baja presión caliente; o (5) producto de aceite combustible antes o después de la adición de uno o más acciones de corte.

V. ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

El siguiente estudio de prueba demuestra los efectos y ventajas de mejorar un reactor de lecho en ebullición con el uso de un sistema de catalizador doble comprendido de un catalizador heterogéneo y partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas cuando se hidropcesa aceite pesado, particularmente una materia prima de oportunidad.

La planta piloto utilizada para esta prueba se diseñó de acuerdo con la Figura 5. Como se ilustra esquemáticamente en

la Figura 5, una planta piloto 500 con dos reactores de lecho en ebullición 512, 512' conectados en serie se utilizó para determinar la diferencia entre la utilización de un catalizador heterogéneo por sí mismo cuando se procesan materias primas de
5 aceite pesado y un sistema de catalizador doble comprendido de un catalizador heterogéneo en combinación con partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas (*es decir*, partículas de catalizador de disulfuro de molibdeno dispersas).

Para los siguientes estudios de prueba, un aceite de
10 gas al vacío pesado se utilizó como el diluyente de hidrocarburo. La mezcla de precursor se preparó al mezclar una cantidad de precursor de catalizador con una cantidad de diluyente de hidrocarburo para formar una mezcla de precursor de catalizador y luego mezclar una cantidad de la mezcla de
15 precursor de catalizador con una cantidad de materia prima de aceite pesado para lograr la carga objetivo del catalizador disperso en la materia prima acondicionada. Como una ilustración específica, para un estudio de prueba con una carga objetivo de 30 ppm de catalizador de sulfuro de metal disperso
20 en la materia prima acondicionada (donde la carga se expresa en base a la concentración de metal), la mezcla de precursor de catalizador se preparó con una concentración de 3000 ppm de metal.

Las materias primas y condiciones de operación para
25 las pruebas reales se identifican más particularmente

enseguida. El catalizador heterogéneo fue un catalizador comercialmente disponible comúnmente utilizado en reactores en ebullición. Observar que para estudios de prueba comparativos para los cuales no se utilizó catalizador de sulfuro de metal disperso, el diluyente de hidrocarburo (aceite de gas al vacío pesado) se adicionó a la materia prima de aceite pesado en la misma proporción como cuando se utiliza una mezcla de precursor diluida. Éste aseguró que la composición antecedente fue la misma entre las pruebas utilizando el sistema de catalizador doble y aquellos utilizando únicamente el catalizador heterogéneo (lecho en ebullición), para de esta manera permitir a los resultados de prueba ser comparados directamente.

La planta piloto 500 más particularmente incluyó un recipiente de mezclado de alto esfuerzo cortante 502 para mezclar una mezcla de precursor comprendida de un diluyente de hidrocarburo y precursor de catalizador (*por ejemplo*, 2-etilhexanoato de molibdeno) con una materia prima de aceite pesado (colectivamente representada como 501) para formar una materia prima acondicionada. El mezclado apropiado se puede lograr al primero pre-mezclar el precursor de catalizador con un diluyente de hidrocarburo para formar una mezcla de precursor.

La materia prima acondicionada se recircula hacia afuera y nuevamente en el recipiente de mezclado 502 mediante una bomba 504, similar a un recipiente de compensación y

alrededor de la bomba. Una bomba de desplazamiento positivo de alta precisión 506 retira la materia prima acondicionada del circuito de recirculación y lo presuriza a la presión de reactor. El gas de hidrógeno 508 se alimenta en la materia
5 prima presurizada y la mezcla resultante se pasa a través de un pre-calentador 510 antes de ser introducida en el primer reactor de lecho en ebullición 512. El pre-calentador 510 puede causar que por lo menos una porción del precursor de catalizador dentro de la materia prima acondicionada se
10 descomponga y forma partículas de catalizador activas *in situ* dentro de la materia prima.

Cada reactor de lecho en ebullición 512, 512' puede tener un volumen interior nominal de aproximadamente 3000 ml e incluir una protección de alambre de malla 514 para mantener el
15 catalizador heterogéneo dentro del reactor. Cada reactor también se equipa con una línea de reciclado y bomba de reciclado 513, 513' que proporciona la velocidad de flujo requerida en el reactor para expandir el lecho de catalizador heterogéneo. El volumen combinado de ambos reactores y sus
20 líneas de reciclado respectivas, todas las cuales se mantienen en la temperatura de reactor especificada, se puede considerar que es el volumen de reacción térmico del sistema y se puede utilizar como la base para el cálculo de la Velocidad Espacial por Hora de Líquido (LHSV). Para estos ejemplos, "LHSV" se
25 define como el volumen de la materia prima de residuo al vacío

alimentada al reactor por hora dividida entre el volumen de reacción térmico.

Una altura asentada de catalizador en cada reactor se indica esquemáticamente por una línea de guiones inferior 516, y el lecho de catalizador expandido durante el uso se indica esquemáticamente por una línea de guiones superior 518. Una bomba de recirculación 513 se utiliza para recircular el material que es procesado de la parte de arriba al fondo del reactor 512 para mantener el flujo hacia arriba permanente del material y la expansión de lecho de catalizador.

El material mejorado del primer reactor 512 se transfiere junto con el hidrógeno suplementario 520 en el segundo reactor 512' para el hidroprocesamiento adicional. Una segunda bomba de recirculación 513' se utiliza para recircular el material que es procesado de la parte de arriba al fondo del segundo reactor 512' para mantener el flujo hacia arriba permanente del material y la expansión de lecho de catalizador.

El material mejorado adicional del segundo reactor 512' se introduce en un separador caliente 522 para separar los vapores de producto de hidrocarburo de baja ebullición y los gases 524 de una fracción de líquido 526 comprendida del aceite pesado no convertido. Los vapores de producto de hidrocarburo y los gases 524 se enfrían y se pasan en un separador frío 528, donde se separan en los gases 530 y productos de hidrocarburo convertidos, que se recuperan como la parte de arriba del

separador 532. La fracción líquida 526 del separador caliente 522 se recupera como fondos del separador 534, que se puede utilizar para el análisis.

Ejemplos 1-3

5 Los Ejemplos 1-3 se condujeron en la planta piloto mencionada en lo anterior y se probó la habilidad de un reactor de lecho en ebullición mejorado que emplea un sistema de catalizador doble comprendido de un catalizador heterogéneo y partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas para
10 permitir el uso de una materia prima de oportunidad mientras que se mantiene la tasa de producción de productos convertidos y también se mantiene o se reduce la formación de sedimento. La tasa de producción de productos convertidos se relaciona a la conversión residual, conversión de asfalteno C₇ y la conversión
15 de residuo de microcarbono (MCR). La materia prima de aceite pesado inicial utilizada en este estudio fue la parte residual al vacío del Medio de Arabia (VR) y la materia prima de oportunidad fue la parte residual al vacío de Ural (VR), que es de calidad sustancialmente menor comparada con la VR del Medio
20 de Arabia. Como es descrito en lo anterior, una materia prima acondicionada se preparó al mezclar una cantidad de mezcla de precursor de catalizador con una cantidad de materia prima de aceite pesado a una materia prima acondicionada final que contuvo la cantidad requerida de catalizador disperso. La
25 excepción a esto fueron las pruebas para las cuales no se

utilizó catalizador disperso, caso en el cual el aceite de gas al vacío pesado se sustituyó por la mezcla de precursor de catalizador en la misma proporción. La materia prima acondicionada se alimentó en el sistema de planta piloto de la

5 Figura 5, que se operó utilizando parámetros específicos. Las condiciones del proceso relevantes y los resultados se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo #	1	2	3
Materia Prima	100% de VR del Medio de Arabia	80% de VR del Medio de Arabia/20% de VR de Aral	80% de VR del Medio de Arabia/20% de VR de Aral
Conc. de Catalizador Disperso	0	0	0
Temperatura del Reactor (°F)	815	815	815
LHSV, alimentación vol./reactor vol./hr	0.25	0.25	0.25
Conversión Residual, en base a 1000°F+, %	80%	82%	79%
Sedimento IP-375 de	0.80%	1.16%	0.24%

Producto, Base de Fondos del Separador, % en peso			
Sedimento IP-375 de Producto, Base del Aceite de Alimentación, % en peso	0.53%	0.78%	0.17%
Conversión de Asfalteno C ₇ , %	66%	68%	74%
Conversión de MCR, %	56%	61%	63%

Los Ejemplos 1 y 2 utilizaron un catalizador heterogéneo para simular un reactor de lecho en ebullición antes de ser mejorado con el empleo de un sistema de catalizador doble de acuerdo con la invención. El Ejemplo 3

5 utilizó un sistema de catalizador doble comprendido del mismo catalizador heterogéneo de los Ejemplos 1 y 2 y también partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas. La concentración de partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas en la materia prima se midió como

10 concentración en partes por millón (ppm) de metal molibdeno (Mo) proporcionado por el catalizador disperso. La materia prima de los Ejemplos 1 y 2 no incluyó catalizador disperso (0 ppm de Mo) y la materia prima del Ejemplo 3 incluyó catalizador disperso en una concentración de 50 ppm de Mo.

El Ejemplo 1 fue la prueba de línea de base en la cual 100% de VR del Medio de Arabia se utilizó como la materia prima de aceite pesado inicial. La materia prima de aceite pesado inicial se hidroprocesó a una temperatura de 435°C (815°F), con una conversión residual (en base a 1000°F+, %) de 80%, un sedimento IP-375 de producto (base de fondos del separador, % en peso) de 0.80%, un sedimento IP-375 de producto (base del aceite de alimentación, % en peso) de 0.53%, una conversión de asfaleno C₇ de 66% y una conversión de residuo de microcarbono (MCR) de 56%.

En el Ejemplo 2, la materia prima de oportunidad (VR de Ural) se mezcló con el VR del Medio de Arabia en una cantidad de 20% para producir una mezcla de materia prima de aceite pesado de menor calidad que consiste de 80% de VR del Medio de Arabia y 20% de VR de Ural. La temperatura del reactor se mantuvo a 435°C (815°F), con una conversión residual (en base a 1000°F+, %) de 82%, un sedimento IP-375 de producto (base de fondos del separador, % en peso) de 1.16%, un sedimento IP-375 de producto (base del aceite de combustible, % en peso) de 0.78%, una conversión de asfaleno C₇ de 68% y una conversión de residuo de microcarbono (MCR) de 61%. Mientras que la cantidad de productos convertidos se incrementó ligeramente, la producción de sedimento se incrementó por una cantidad sustancialmente más grande. Por lo tanto, la operación del reactor de lecho en ebullición utilizando el mismo

catalizador heterogéneo como en el Ejemplo 1 para hidroprocesar la mezcla de materia prima de aceite pesado de menor calidad que contiene la materia prima de oportunidad requeriría la operación en severidad más baja con el fin de mantener en la misma formación de sedimento y la tasa de ensuciamiento del equipo. La operación en severidad más baja cuando se hidroprocesa la mezcla de materia prima de aceite pesado de menor calidad que contiene la materia prima de oportunidad reduciría la tasa de producción de productos convertidos. Esto ilustra cómo un reactor de lecho en ebullición convencional utilizando solamente un catalizador heterogéneo es capaz de hidroprocesar una materia prima de oportunidad, mientras que mantiene o incrementa la tasa de producción de productos convertidos, sin también producir una cantidad sustancialmente más grande de sedimento del ensuciamiento del equipo.

En el Ejemplo 3, la misma mezcla de materia prima de aceite pesado de menor calidad que consiste de 80% de VR del Medio de Arabia y 20% de VR de Ural (materia prima de oportunidad) utilizada en el Ejemplo 2 se hidroprocesó utilizando un sistema de catalizador doble que consiste de un catalizador heterogéneo de los Ejemplos 1 y 2 y las partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas que proporcionan 50 ppm de metal molibdeno (Mo). La temperatura del reactor se mantuvo a 435°C (815°F), con una conversión residual (en base a 1000°F+, %) de 79%.

Comparado con el Ejemplo 2, que utiliza el sistema de catalizador doble en lugar de un catalizador heterogéneo notablemente se redujo el sedimento IP-375 de producto (base de fondos del separador, % en peso) de 1.16% a 0.24%, notablemente se redujo el sedimento IP-375 de producto (base de aceite de combustible, % en peso) de 0.78% a 0.17%, se incrementó la conversión de asfalteno C₇ de 68% a 74% y se incrementó la conversión de MCR de 61% a 63%. Esto claramente demuestra la ventaja de utilizar un sistema de catalizador doble cuando se hidroprocesa una materia prima de aceite pesado de menor calidad o mezcla de materia prima en un reactor de lecho en ebullición comparado con la utilización de un catalizador heterogéneo por sí mismo.

Utilizando un sistema de catalizador doble en el Ejemplo 3 también dio por resultado una disminución sustancial en la producción de sedimento y un incremento sustancial en la conversión de asfalteno C₇ y la conversión de MCR comparada con el Ejemplo 1, en el cual se utilizó una materia prima de aceite pesado de más alta calidad. Aunque el Ejemplo 3 se involucró el hidroprocesamiento de una mezcla de materia prima de menor calidad comparada con la materia prima de más alta calidad en el Ejemplo 1, el sistema de catalizador doble todavía dio por resultado una reducción notable en el sedimento IP-375 de producto (base de fondos del separador, % en peso) de 0.80% a 0.24% y una reducción notable en el sedimento IP-375 de

producto (base del aceite de alimentación, % en peso) de 0.53% a 0.17%, mientras que también se incrementa la conversión de asfalteno C₇ de 66% a 74% y se incrementa la conversión de MCR de 56% a 63%. Esto demuestra adicionalmente la ventaja de
5 utilizar un sistema de catalizador doble cuando se hidroprocesa una materia prima de aceite pesado de menor calidad o mezcla de materia prima en un reactor de lecho en ebullición comparado con la utilización de un catalizador heterogéneo por sí mismo.

Ejemplos 4-5

10 Los Ejemplos 4-5 compararon el efecto de utilizar un catalizador heterogéneo por sí mismo en un sistema de hidroprocesamiento de lecho en ebullición con un sistema de catalizador doble que incluyó el mismo catalizador heterogéneo y partículas de catalizador de sulfuro de metal dispersas
15 cuando se hidroprocesa una materia prima mezclada que contiene una materia prima de oportunidad mientras que se mantiene la misma conversión de residuo. La materia prima de aceite pesado de línea de base utilizada en este estudio fue un residuo al vacío (VR) designado como SEG-17 y la materia prima de
20 oportunidad fue el residuo al vacío de Ural (VR), que es de calidad sustancialmente menor comparado con SEG-17. La materia prima de aceite pesado mezclada contuvo 80% de SEG-17 y 20% de VR de Ural. Las condiciones del proceso relevantes y los resultados se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo #	4	5
Materia Prima	80% de SEG-17/20% de VR de Ural	80% de SEG- 17/20% de VR de Ural
Catalizador Utilizado	Catalizador Heterogéneo Únicamente	Sistema de Catalizador Doble
Conversión del Residuo, % en peso	75	75
Conversión de Asfalteno C ₇ , %	57.6%	70.1%
Sedimento IP-375 de ATB, % en peso	1.20%	0.23%
Gravedad de VTB, ° API	-3.0	0.9
Desulfurización, % en peso	79.2%	81.1%
Viscosidad VTB, cPs @ 300°F	380	146
Conversión de CCR, % en peso	51.3%	59.1%

El Ejemplo 4 utilizó un catalizador en ebullición heterogéneo y fue el ejemplo de línea de base contra el cual se compara el efecto de un sistema de catalizador doble. El Ejemplo 5 utilizó un sistema de catalizador doble comprendido

del catalizador heterogéneo del Ejemplo 4 y también partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas. Los Ejemplos 4 y 5 ambos se operaron en la misma conversión de residuo de 75% en peso con el fin de hacer una comparación válida.

5 Como se muestra en la Tabla 2, utilizando el sistema de catalizador doble en el Ejemplo 5 en lugar del catalizador heterogéneo por sí mismo en el Ejemplo 4 se incrementó la conversión de asfalteno C₇ de 57.6% en peso a 70.1%, que sería esperado que reduzca sustancialmente el ensuciamiento y
10 formación de sedimento y mantenga mejor la estabilidad del reactor. Esto se confirmó por la reducción en el sedimento IP-375 de ATB de 1.20% a 0.23% utilizando el sistema de catalizador doble en lugar del catalizador heterogéneo por sí mismo.

15 Además, el uso del sistema de catalizador doble en el Ejemplo 5 en lugar del catalizador heterogéneo utilizado por sí mismo en el Ejemplo 4 incrementó la gravedad VTB de -3.0 ° API a 0.9 ° API, incrementó la desulfurización de 79.2% en peso a 81.1% en peso, disminuyó la viscosidad de VTB a 300°F de 380
20 cPs a 146 cPs, e incrementó la conversión de CCR de 51.3% en peso a 59.1% en peso.

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 utilizó la misma mezcla de materia prima de línea de base y materia prima de oportunidad (80% de SEG-
25 17/20% de VTB de Ural) como en los Ejemplos 4-5 y comparó la

conversión de asfalteno en varios intervalos de tiempo en una unidad de hidroconversión continua comercial mientras que utiliza un catalizador de lecho en ebullición heterogéneo por sí mismo y un sistema de catalizador doble comprendido del catalizador de lecho en ebullición heterogéneo y las partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas. Los resultados se muestran en la Figura 6, que muestra una gráfica de conversión de asfalteno en varios intervalos de tiempo mientras que utiliza los diferentes sistemas de catalizador. Como se muestra claramente en la Figura 6, el uso del sistema de catalizador doble dio por resultado un incremento sustancial en la conversión de asfalteno comparado con cuando se utiliza el catalizador heterogéneo por sí mismo.

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 utilizó varias materias primas de oportunidad y comparó el % en peso de sedimento mientras que se utiliza ya sea un catalizador de lecho en ebullición heterogéneo por sí mismo o un sistema de catalizador doble comprendido del catalizador de lecho en ebullición heterogéneo y partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas. Las materias primas de oportunidad utilizadas en este ejemplo fueron partes residuales al vacío designadas como Urals, Eugene Island, Ras Gharib e Isthmus. Los resultados se muestran en la Figura 7, la cual muestra una gráfica del % en peso de sedimento en varios intervalos de tiempo utilizando diferentes

materias primas de oportunidad ambas con o sin partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas. Como se muestra claramente en la Figura 7, el uso del sistema de catalizador doble que incluyó tanto el catalizador heterogéneo como las partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas dio por resultado una disminución sustancial en la producción de sedimento para cada una de las materias primas de oportunidad comparado con cuando se utiliza el catalizador heterogéneo por sí mismo.

10

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 comparó el efecto de utilizar un sistema de catalizador doble y un catalizador heterogéneo por sí mismo en un intercambiador de calor de los fondos de la torre al vacío (VTB) que directamente afectó el servicio de calor del intercambiador. El reactor de lecho en ebullición se operó inicialmente con únicamente el catalizador heterogéneo en baja tasa de alimentación y temperaturas del reactor. El ensuciamiento del intercambiador de calor VTB disminuyó el servicio de calor del intercambiador, que luego necesitó limpieza. La operación de la unidad normal se resumió como la tasa de alimentación pico o máxima y las temperaturas del reactor normales, que dio por resultado una disminución permanente en el servicio del intercambiador o ensuciamiento incrementado del intercambiador de calor VTB, que necesitó limpieza.

25

En la introducción de las partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas para formar un sistema de catalizador doble, el servicio del intercambiador se estabilizó, indicando una disminución en el ensuciamiento del intercambiador de calor VTB. Después de que el servicio del intercambiador se estabilizó a una tasa permanente, el uso de las partículas de catalizador de sulfuro de molibdeno dispersas se detuvo y, cuando se utiliza únicamente el catalizador heterogéneo por sí mismo nuevamente, el servicio del intercambiador disminuyó, lo cual fue indicativo de la reanudación del ensuciamiento del intercambiador de calor VTB.

La presente invención se puede incorporar en otras formas específicas sin apartarse de su espíritu o características esenciales. Las modalidades descritas se van a considerar en todos los aspectos únicamente como ilustrativas y no restrictivas. El alcance de la invención, por lo tanto, es indicado por las reivindicaciones adjuntas antes que por la descripción anterior. Todos los cambios que vienen dentro del significado o intervalos de equivalencia de las reivindicaciones van a ser abarcados dentro de su alcance.