



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 112**

51 Int. Cl.:
C10G 65/12 (2006.01)
C10G 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01974410 .1**
96 Fecha de presentación : **28.09.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1330505**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2003**

54 Título: **Procedimiento de producción de combustible diésel mediante hidrocraqueado a presión moderada.**

30 Prioridad: **05.10.2000 FR 00 12736**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2011

73 Titular/es: **INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE**
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil Malmaison Cédex, FR

72 Inventor/es: **Marion, Pierre;**
Duee, Didier;
Gueret, Christophe;
Benazzi, Eric y
Billon, Alain

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 351 112 T3

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

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLE DIÉSEL MEDIANTE HIDROCRAQUEO A PRESIÓN MODERADA

Descripción

5 La invención se refiere a un procedimiento con hidrocrqueo a presión moderada, para la producción de combustible diésel de muy alta calidad con rendimientos elevados.

 La invención también se refiere a un procedimiento que incluye dicho procedimiento de hidrocrqueo y un procedimiento de craqueo catalítico, así
10 como a la instalación utilizable para la realización de dicho procedimiento.

 La industria del refinado debe, desde ahora, encontrar esquemas de refinado para adaptarse al endurecimiento de las normas concernientes a la calidad de los carburantes y que entrarán en vigor en Europa en 2005. El contenido máximo de azufre del combustible diésel deberá ser de, cómo
15 máximo, 50 ppm. El punto de destilación al 95% (ASTM D-86) del combustible diésel, actualmente de 360°C, probablemente se reducirá, por ejemplo en 10°C, lo que representaría actualmente para una refinería una reducción del 5% en volumen de combustible diésel producido. También está previsto dividir, al menos entre dos, los contenidos de poliaromáticos actuales que son de
20 aproximadamente el 11% en masa actualmente. El índice de cetano exigido aumentaría paralelamente más allá de 51, pasando, por ejemplo, del valor actual de 51 a 52.

 Al mismo tiempo, la demanda de combustible diésel no cesa de aumentar y se esperan aumentos de la demanda cercanos al 20% en la
25 década.

 La destilación del crudo no basta para cubrir la producción de combustible diésel, actualmente se produce combustible diésel mediante procedimientos de hidrocrqueo a alta presión (en general de al menos 120 bares de presión parcial de hidrógeno) que tratan cargas pesadas que son
30 cargas que presentan una temperatura T_{95} generalmente del orden de 500°C al menos, siendo T_{95} la temperatura del punto al 95% en volumen obtenido por destilación simulada (ASTM-D28 87). Los compuestos pesados se craquean a compuestos más ligeros, de los que una parte se encuentra en el corte destilado medio, (diésel y queroseno) de la destilación del hidrocrqueo. Dichos
35 procedimientos a alta presión son convencionales.

Para conseguir adaptarse a las nuevas normas, el combustible diésel de destilación del crudo deberá sufrir una hidrodesulfuración profunda. Por otro lado, el hidrocrackeo a alta presión es una solución que puede mostrarse costosa. Se ha buscado, por lo tanto, una solución más ventajosa que, además, podría integrarse en las actuales unidades para utilizar lo mejor posible los recursos existentes de la refinería.

El procedimiento expuesto en la presente solicitud es un procedimiento de hidrocrackeo que funciona a presiones moderadas (por encima de 70 bares y de, como máximo, 100 bares de presión parcial de hidrógeno) que permite obtener directamente un combustible diésel que responde a las especificaciones de 2005 a partir de cargas relativamente ligeras en condiciones más económicas que el hidrocrackeo a alta presión.

Más exactamente, la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de carga hidrocarbonada cruda que comprende las siguientes etapas:

- destilación atmosférica de la carga hidrocarbonada cruda, produciendo al menos una fracción de nafta, al menos una fracción de carburreactor, al menos una fracción de diésel y un residuo atmosférico,
- destilación al vacío del residuo atmosférico para separar al menos una fracción de destilado ligera, al menos una fracción de destilado pesada y un residuo al vacío con un punto de ebullición de al menos 535°C,
- craqueo catalítico de al menos una fracción de destilado pesada, con la adición eventual de al menos una parte del residuo de hidrocrackeo,
- tratamiento de dicha fracción ligera para producir un combustible diésel que tiene un punto de destilación al 95% inferior a 360°C, un contenido de azufre de, como máximo, 50 ppm y un índice de cetano superior a 51, tratando dicho procedimiento cargas hidrocarbonadas que tienen una temperatura T_5 comprendida entre 250 y 400°C y una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C, comprendiendo dicho procedimiento un hidrotratamiento que produce un efluente que tiene un contenido de nitrógeno orgánico por debajo de 10 ppm y a continuación un hidrocrackeo a presión moderada con un catalizador de hidrocrackeo que comprende al menos una zeolita Y, al menos una matriz y una función hidro-deshidrogenante, operando dicho hidrocrackeo a una presión parcial de hidrógeno superior a 70 bares y de, como máximo,

100 bares, a una temperatura de al menos 320°C, con una proporción en volumen de H₂/carga de al menos 200 NI/NI, una velocidad volúmica horaria de 0,15-7 h⁻¹ y realizando el procedimiento una conversión de al menos el 80% en volumen y destilándose el efluente líquido obtenido por

5 hidrocrackeo para separar el combustible diésel.

Preferiblemente, el residuo de destilación se recicla en el procedimiento después de la purga.

Cargas, hidrotratamiento e hidrocrackeo

Las cargas tratadas en el procedimiento presentan un punto T₅ comprendido entre 250 y 400°C y preferiblemente entre 280 y 370°C. El punto

10 T₅ representa la temperatura del punto al 5% de volumen obtenido mediante destilación simulada (ASTM-D28 87).

Generalmente, las cargas tienen un punto T₅ comprendido entre 320-400°C o también entre 320-370°C. Muy ventajosamente puede añadirse a

15 estas cargas una fracción del combustible diésel, por ejemplo diésel pesado procedente de la destilación atmosférica del crudo, que presenta generalmente un punto T₅ del orden de al menos 280°C. Esta fracción de combustible diésel pesado puede obtenerse también directamente en el residuo atmosférico.

Esta disposición (adición de combustible diésel) es particularmente

20 ventajosa. En efecto, ésta permite tratar mediante un hidrotratamiento seguido de un hidrocrackeo a presión moderada una parte pesada de la fracción de combustible diésel que está cargada con los compuestos nitrogenados y azufrados más difíciles de hidrotratar. Por lo tanto, un hidrotratamiento convencional es utilizable para tratar la fracción de combustible diésel restante,

25 y no es necesaria una costosa inversión.

Además, al tratar a esta parte pesada del combustible diésel en el procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrodeshulfuración de la fracción pesada se realiza paralelamente con una mejora de su calidad (índice de cetano superior al que se habría obtenido mediante hidrotratamiento severo en

30 solitario).

Las cargas utilizables presentan también una temperatura T₉₅ de, como máximo, 470°C, o mejor de, como máximo, 450°C, o mejor comprendida en el intervalo de 390-430°C, representando T₉₅ la temperatura del punto al 95% obtenido mediante destilación simulada (ASTM-D28 87).

35 Pueden mencionarse, como cargas, destilados al vacío ligeros, una

fracción ligera de un gasóleo al vacío (VGO) convencional (por ejemplo la mitad más ligera), los gasóleos atmosféricos pesados (HGO), las mezclas de dichas cargas o también mezclas de dichas cargas con al menos una fracción de combustible diésel, por ejemplo, procedente de la destilación del crudo o de una unidad de FCC (craqueo catalítico).

Las cargas hidrocarbonadas tratadas presentan generalmente contenidos de azufre del 0,2 al 4% en masa y de nitrógeno de 100-3500 ppm en masa. Éstas son, por lo tanto, generalmente hidrotratadas previamente antes de hidrocraquearlas para rebajar los contenidos de nitrógeno orgánico (es decir, de nitrógeno que forma parte de moléculas orgánicas) por debajo de 80 ppm, o mejor de 50 ppm y preferiblemente por debajo de 10 ppm, y los contenidos de azufre orgánico, (es decir de azufres que forman parte de moléculas orgánicas) por debajo de 200 ppm y preferiblemente por debajo de 50 ppm. Estas cargas hidrotratadas (llamadas limpias) pueden someterse a continuación al hidro craqueo.

Las condiciones del hidrotratamiento son generalmente:

- presión de 5-25 MPa, preferiblemente con una presión parcial de hidrógeno superior a 70 bares y de, como máximo, 100 bares, preferiblemente de al menos 80 bares o también de al menos 85 bares,
- temperatura de al menos 320°C, en general de al menos 350°C y de, como máximo, 450°C generalmente, incluso de como máximo 430°C,
- proporción en volumen de H₂/carga de al menos 100 NI/l, y generalmente entre 100-2000 NI/l o también 300-2000 NI/l,
- velocidad volúmica horaria de 0,1-10 h⁻¹, preferiblemente 0,15-7 h⁻¹, y ventajosamente 0,05-4 h⁻¹.

La conversión realizada en el hidrotratamiento es generalmente de al menos el 10% en volumen e inferior al 40% de producto que entra en ebullición por debajo de 350°C.

El hidrotratamiento puede realizarse en el reactor de hidro craqueo y en al menos un lecho que precede al primer lecho del catalizador de hidro craqueo, en el sentido del flujo de la carga, o en un reactor independiente que precede al reactor de hidro craqueo. Puede haber o no separación intermedia de los gases regenerados mediante el hidrotratamiento. Se prefiere el primer modo (mismo reactor) sin separación intermedia. También está comprendida en el procedimiento una realización en la que el hidrotratamiento se realiza en la

refinería muy aguas arriba del hidrocrackeo, también podrán realizarse tratamientos intermedios.

La carga limpia se pone en contacto, al menos en parte, en presencia de hidrógeno, con al menos un catalizador de hidrocrackeo en las siguientes condiciones operatorias:

- presión parcial de hidrógeno superior a 70 bares y de, como máximo, 100 bares, preferiblemente de al menos 80 bares o también de al menos 85 bares,
- temperatura de al menos 320°C, en general de al menos 350°C y de, como máximo, 450°C generalmente, incluso de, como máximo, 430°C,
- proporción en volumen de H₂/carga de al menos 200NI/NI y generalmente entre 300-2000NI/NI.
- Velocidad volúmica horaria 0,15-7 h⁻¹, preferiblemente 0,05-4 h⁻¹.

El procedimiento puede funcionar con o sin reciclaje del residuo de destilación del efluente de hidrocrackeo (fracción no convertida). Cuando hay reciclaje, éste se realiza hacia el reactor de hidrocrackeo si éste está separado del de hidrotratamiento por ejemplo o también en la carga que entra en el reactor en el que se realizan el hidrotratamiento y el hidrocrackeo.

En estas condiciones, a nivel del procedimiento en su totalidad, la conversión en productos que entran en ebullición por debajo de 350°C es de al menos el 80% en volumen, y más generalmente de al menos el 90% en volumen, o también de al menos el 95% en volumen.

Catalizadores de hidrotratamiento

Pueden utilizarse catalizadores convencionales, que contienen al menos un soporte amorfo y al menos un elemento hidro-deshidrogenante (generalmente al menos un elemento de los grupos VIB y VIII no noble, y generalmente al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII no noble).

De forma muy ventajosa, un catalizador de hidrotratamiento comprende al menos una matriz, al menos un elemento hidro-deshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB y del grupo VIII de la clasificación periódica, eventualmente al menos un elemento promotor depositado sobre el catalizador y seleccionado entre el grupo formado por fósforo, boro y silicio, eventualmente al menos un elemento del grupo VIIA (se prefieren cloro y flúor), y eventualmente al menos un elemento del grupo

VIIIB (se prefiere el manganeso), eventualmente al menos un elemento del grupo VB (se prefiere el niobio).

De forma general, el catalizador de hidrotratamiento contiene:

- 5 - del 5-40% en peso de al menos un elemento de los grupos VIB y VIII no noble (% de óxido)
- del 0-20% de al menos un elemento promotor seleccionado entre fósforo, boro y silicio (% de óxido), preferiblemente 0,1-20%; ventajosamente el boro y/o el silicio están presentes, y eventualmente el fósforo.
- 10 - del 0-20% de al menos un elemento del grupo VIIIB (por ejemplo manganeso)
- del 0-20% de al menos un elemento del grupo VIIA (por ejemplo flúor, cloro)
- del 0-60% de al menos un elemento del grupo VB (por ejemplo niobio)
- 15 - del 0,1-95% de al menos una matriz, y preferiblemente alúmina

Preferiblemente, este catalizador contiene boro y/o silicio como elemento promotor, con eventualmente además fósforo como otro elemento promotor. Los contenidos de boro, silicio y fósforo son entonces del 0,1-20%, preferiblemente del 0,1-15%, aún más ventajosamente del 0,1-10%.

20 Las matrices que pueden utilizarse en solitario o en mezcla son, como ejemplo no limitante, alúmina, alúmina halogenada, sílice, sílice-alúmina, arcillas (por ejemplo entre las arcillas naturales tales como caolín o bentonita), magnesia, óxido de titanio, óxido de boro, zircona, fosfatos de aluminio, fosfatos de titanio, fosfatos de zirconio, carbón, aluminatos. Se prefiere utilizar

25 matrices que contienen alúmina, en todas estas formas conocidas por el especialista en la técnica, y de forma aún más preferida alúminas por ejemplo alúmina gamma.

El papel de función hidro-deshidrogenante es cumplido preferiblemente por al menos un metal o compuesto de metal de los grupos VIII no noble y VI

30 seleccionado(s) preferiblemente entre molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. Preferiblemente, este papel se asegura mediante la combinación de al menos un elemento del grupo VIII (Ni, Co) con al menos un elemento del grupo VIB (Mo, W).

Este catalizador podrá contener ventajosamente fósforo; en efecto se

35 conoce en la técnica anterior que este compuesto aporta dos ventajas a los

catalizadores de hidrotratamiento: una facilidad de preparación particularmente durante la impregnación de las soluciones de níquel y de molibdeno, y una mejor actividad de hidrogenación.

En un catalizador preferido, la concentración total de óxidos de metales de los grupos VI y VIII está comprendida entre el 5 y el 40% en peso y preferiblemente entre el 7 y el 30% y la proporción ponderal expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VIB con respecto a metal (o metales) del grupo VIII está comprendida preferiblemente entre 20 y 1,25 y aún más preferiblemente entre 10 y 2. La concentración de óxido de fósforo P_2O_5 será inferior al 15% en peso y preferiblemente al 10% en peso.

Otro catalizador de hidrotratamiento preferido que contiene boro y/o silicio (y preferiblemente boro y silicio), contiene generalmente, en % en peso con respecto a la masa total del catalizador, al menos un metal seleccionado entre los siguientes grupos y con los siguientes contenidos:

- del 3 al 60%, preferiblemente del 3 al 45% y de forma aún más preferida del 3 al 30% de al menos un metal del grupo VIB

y eventualmente,

- del 0 al 30%, preferiblemente del 0 al 25% y de forma aún más preferida del 0 al 20% de al menos un metal del grupo VIII,

conteniendo el catalizador además al menos un soporte seleccionado entre los siguientes grupos con los siguientes contenidos:

- del 0 al 99%, ventajosamente del 0,1 al 99%, preferiblemente del 10 al 98% y de manera aún más preferida del 15 al 95% de al menos una matriz amorfa o mal cristalizada,

caracterizándose dicho catalizador por que contiene además,

- del 0,1 al 20%, preferiblemente del 0,1 al 15% y de forma aún más preferida del 0,1 al 10% de boro y/o del 0,1 al 20%, preferiblemente del 0,1 al 15% y de forma aún más preferida del 0,1 al 10% de silicio.

y eventualmente,

- del 0 al 20%, preferiblemente del 0,1 al 15% y de forma aún más preferida del 0,1 al 10% de fósforo,

y eventualmente también,

- del 0 al 20%, preferiblemente del 0,1 al 15% y de forma aún más preferida del 0,1 al 10% de al menos un elemento seleccionado entre el grupo VIIA, preferiblemente flúor.

De forma general, se prefieren fórmulas que tienen las siguientes proporciones atómicas:

- una proporción atómica de metal del grupo VIII/metales del grupo VIB comprendida entre 0 y 1,
- 5 - una proporción atómica de B/metales del grupo VIB comprendida entre 0,01 y 3,
- una proporción atómica de Si/metales del grupo VIB comprendida entre 0,01 y 1,5,
- una proporción atómica de P/metales del grupo VIB comprendida entre
10 0,01 y 1,
- una proporción atómica del elemento del grupo VIIA/metales del grupo VIB comprendida entre 0,01 y 2.

Dicho catalizador presenta una actividad en hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos y en hidrodesnitrogenación y en hidrodesulfuración
15 más importante que las fórmulas catalíticas sin boro y/o silicio, y presenta también una actividad y una selectividad en hidrocraqueo más importante que las fórmulas catalíticas conocidas en la técnica anterior. El catalizador con boro y silicio es particularmente interesante. Sin desear vincularse a ninguna teoría, parece que esta actividad particularmente elevada de los catalizadores con
20 boro y silicio se debe al refuerzo de la acidez del catalizador por la presencia conjunta de boro y de silicio en la matriz, lo que induce, por un lado, una mejora de las propiedades hidrogenante, hidrodesulfurante, hidrodesnitrogenante y, por otro lado, una mejora de la actividad en hidrocraqueo con respecto a los catalizadores utilizados habitualmente en las reacciones de hidrorrefinado de
25 hidroconversión.

Los catalizadores preferidos son los catalizadores NiMo y/o NiW sobre alúmina, también los catalizadores NiMo y/o NiW sobre alúmina dopada con al menos un elemento comprendido en el grupo de átomos formado por fósforo, boro, silicio y flúor, o también los catalizadores NiMo y/o NiW sobre sílice-
30 alúmina, o sobre sílice alúmina-óxido de titanio dopada o no con al menos un elemento comprendido en el grupo de átomos formados por fósforo, boro, flúor y silicio.

Otro tipo de catalizador particularmente interesante (particularmente en actividad mejorada) en hidrotratamiento, contiene una zeolita Y parcialmente
35 amorfa que se describirá posteriormente en la sección de catalizadores de

hidro craqueo.

Previamente a la inyección de la carga, los catalizadores utilizados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se someten preferiblemente previamente a un tratamiento de sulfuración que permite
5 transformar, al menos en parte, las especies metálicas en sulfuro antes de su puesta en contacto con la carga a tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por el especialista en la técnica y puede realizarse mediante cualquier método ya descrito en la bibliografía ya sea *in-situ*, es decir en el reactor, o *ex-situ*.

10 Un método de sulfuración convencional bien conocido por el especialista en la técnica consiste en calentar en presencia de hidrógeno sulfurado (puro o por ejemplo en flujo de una mezcla de hidrógeno/hidrógeno sulfurado) a una temperatura comprendida entre 150 y 800°C, preferiblemente entre 250 y 600°C, generalmente en una zona de reacción con lecho atravesado.

15 Catalizadores de hidro craqueo

Un catalizador preferido comprende al menos una zeolita Y, al menos una matriz y una función hidro-deshidrogenante. Eventualmente, también puede contener al menos un elemento seleccionado entre boro, fósforo y silicio, al menos un elemento del G VIIA (por ejemplo, cloro, flúor), al menos un
20 elemento del grupo VIIB (por ejemplo manganeso) al menos un elemento del grupo VB (por ejemplo niobio).

El catalizador contiene al menos una matriz mineral porosa o mal cristalizada de tipo óxido. Pueden mencionarse, como ejemplo no limitante, alúminas, sílices, sílice-alúminas, aluminatos, alúmina-óxido de boro,
25 magnesia, sílice-magnesia, zircona, óxido de titanio, arcilla, en solitario o en mezcla.

La función hidro-deshidrogenante está asegurada generalmente por al menos un elemento del grupo VI B (por ejemplo molibdeno y/o tungsteno) y/o al menos un elemento del grupo VIII no noble (por ejemplo cobalto y/o níquel) de
30 la clasificación periódica de los elementos. Un catalizador preferido contiene esencialmente al menos un metal del grupo VI, y/o al menos un metal del grupo VIII no noble, zeolita Y y alúmina. Un catalizador aún más preferido contiene esencialmente níquel, molibdeno, una zeolita Y y alúmina.

El catalizador contiene eventualmente al menos un elemento
35 seleccionado entre el grupo formado por boro, silicio y fósforo. De forma

ventajosa, el catalizador contiene eventualmente al menos un elemento del grupo VIIA, preferiblemente cloro y flúor, eventualmente al menos un elemento del grupo VIIB (por ejemplo manganeso), eventualmente al menos un elemento del grupo VB (por ejemplo niobio).

5 El boro, el silicio y/o el fósforo pueden estar en la matriz, la zeolita o se depositan preferiblemente sobre el catalizador y entonces se localizan principalmente sobre la matriz. Un catalizador preferido contiene B y/o Si como elemento promotor depositado preferiblemente además con fósforo promotor. Las cantidades introducidas son del 0,1-20% en peso de catalizador calculado
10 en óxido.

El elemento introducido, y en particular el silicio, localizado principalmente sobre la matriz del soporte puede caracterizarse mediante técnicas tales como la microsonda de Castaing (perfil de distribución de los diversos elementos), la microscopía electrónica de transmisión acoplada a un
15 análisis de rayos X de los componentes de los catalizadores, o bien también mediante el establecimiento de un mapa de distribución de los elementos presentes en el catalizador mediante microsonda electrónica.

De forma general, un catalizador preferido de hidrocraqueo contiene ventajosamente:

- 20 - del 0,1-80% en peso de zeolita Y
- del 0,1-40% en peso de al menos un elemento de los grupos VIB y VIII (% de óxido)
- del 0,1-99,8% en peso de matriz (% de óxido)
- del 0-20% en peso de al menos un elemento seleccionado entre el grupo
25 formado por P, B, Si (% de óxido), preferiblemente del 0,1-20%
- del 0-20% en peso de al menos un elemento del grupo VIIA, preferiblemente del 0,1-20%
- del 0-20% en peso de al menos un elemento del grupo VIIB, preferiblemente del 0,1-20%
- 30 - del 0-60% en peso de al menos un elemento del grupo VB, preferiblemente del 0,1-60%

En lo que concierne al silicio, en la horquilla del 0-20% solamente se cuenta el silicio añadido y no el de la zeolita.

La zeolita puede estar eventualmente dopada con elementos metálicos
35 como por ejemplo los metales de la familia de las tierras raras, particularmente

lantano y cerio, o los metales nobles o no nobles del grupo VIII, como platino, paladio, rutenio, rodio, iridio, hierro y otros metales como manganeso, zinc y magnesio.

Pueden utilizarse diferentes zeolitas Y.

- 5 Una zeolita ácida H-Y particularmente ventajosa se caracteriza mediante diferentes especificaciones: una proporción molar global $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendida entre aproximadamente 6 y 70 y preferiblemente entre aproximadamente 12 y 50; un contenido de sodio inferior al 0,15% en peso determinada en la zeolita calcinada a 1100°C; un parámetro cristalino de la
- 10 malla elemental comprendido entre $24,58 \times 10^{-10}$ m y $24,24 \times 10^{-10}$ m y preferiblemente entre $24,38 \times 10^{-10}$ m y $24,26 \times 10^{-10}$ m; una capacidad de CNa de captación de iones sodio, expresada en gramos de Na por 100 gramos de zeolita modificada, neutralizada y a continuación calcinada, superior a aproximadamente 0,85; una superficie específica determinada por el método
- 15 B.E.T. superior a aproximadamente 400 m²/g y preferiblemente superior a 550 m²/g, una capacidad de adsorción de vapor de agua a 25°C para una presión parcial de 2,6 torrs (es decir 34,6 MPa), superior a aproximadamente el 6%, y ventajosamente, la zeolita presenta una distribución porosa, determinada mediante fisisorción de nitrógeno, que comprende entre el 5 y el 45% y
- 20 preferiblemente entre el 5 y el 40% del volumen poroso total de la zeolita contenido en los poros de diámetro situado entre 20×10^{-10} m y 80×10^{-10} m, y entre el 5 y el 45% y preferiblemente entre el 5 y el 40% del volumen poroso total de la zeolita contenido en poros de diámetro superior a 80×10^{-10} m y generalmente inferior a 1000×10^{-10} m, estando el resto del volumen poroso en
- 25 los poros de diámetro inferior a 20×10^{-10} m.

- Un catalizador preferido que utiliza este tipo de zeolita contiene una matriz, al menos una zeolita Y desaluminada y que posee un parámetro cristalino comprendido entre 2,424 nm y 2,455 nm preferiblemente entre 2,426 y 2,438 nm, una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global superior a 8, un
- 30 contenido de cationes de metales alcalinotérreos o alcalinos y/o de cationes de las tierras raras tal que la proporción atómica $(n \times \text{M}^{n+})/\text{Al}$ sea inferior a 0,8 preferiblemente inferior a 0,5 o incluso a 0,1, una superficie específica determinada mediante el método B.E.T superior a 400 m²/g preferiblemente superior a 550 m²/g, y una capacidad de adsorción de agua a 25°C para un
- 35 valor P/Po de 0,2, superior al 6% en peso, comprendiendo dicho catalizador

también al menos un metal hidrodeshidrogenante, y silicio depositado sobre el catalizador.

En una realización ventajosa de acuerdo con la invención, se utiliza para el hidrocrackeo un catalizador que comprende una zeolita Y parcialmente amorfa.

Se entiende por zeolita Y parcialmente amorfa, un sólido que presenta:

- i/ una intensidad de pico que es inferior a 0,40 preferiblemente inferior a aproximadamente 0,30
- ii/ una fracción cristalina expresada con respecto a una zeolita Y de referencia en forma sódica (Na) que es inferior a aproximadamente el 60%, preferiblemente inferior a aproximadamente el 50%, y determinada por difracción de los rayos X.

Preferiblemente, las zeolitas Y parcialmente amorfas, sólidas que entran en la composición del catalizador de acuerdo con la invención presentan al menos uno (y preferiblemente todos) los otros catalizadores siguientes:

- iii/ una proporción Si/Al global superior a 15, preferiblemente superior a 20 e inferior a 150,
- iv/ una proporción Si/Al IV de esqueleto superior o igual a la proporción Si/Al global,
- v/ un volumen poroso al menos igual a 0,20 ml/g de sólido de los que una fracción, comprendida entre el 8% y el 50%, está constituida por poros que tienen un diámetro de al menos 5 nm (nanómetros) es decir 50 Å.
- vi/ una superficie específica de 210-800 m²/g, preferiblemente 250-750 m²/g y ventajosamente 300-600 m²/g

Las intensidades de picos y las fracciones cristalinas se determinan mediante difracción de rayos X, utilizando un procedimiento derivado del método ASTM D3906-97 "Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type-Containing Materials". Podremos remitirnos a este método para las condiciones generales de aplicación del procedimiento y, en particular, para la preparación de las muestras y de las referencias.

Un difractograma está compuesto por rayas características de la fracción cristalizada de la muestra y de un fondo, provocada esencialmente por la difusión de la fracción amorfa o microcristalina de la muestra (una señal de difusión reducida está vinculada a los aparatos, aire, porta-muestras, etc.) La

intensidad de picos de una zeolita es la proporción, en una zona angular predefinida (típicamente de 8 a 40° 2θ cuando se utiliza la radiación Kα del cobre, $\lambda = 0,154$ nm), del área de las rayas de la zeolita (picos) con respecto al área global del difractograma (picos + fondo). Esta proporción de picos/(picos + fondo) es proporcional a la cantidad de zeolita cristalizada en el material. Para estimar la fracción cristalina de una muestra de zeolita Y, se comparará la intensidad de picos de la muestra con la de una referencia considerada como 100% cristalizada (por ejemplo NaY). La intensidad de picos de una zeolita NaY perfectamente cristalizada es del orden de 0,55 a 0,60.

La intensidad de picos de una zeolita USY convencional es de 0,45 a 0,55, su fracción cristalina con respecto a una NaY perfectamente cristalizada es del 80 al 95%. La intensidad de picos del sólido objeto de la presente invención es inferior a 0,4 y preferiblemente inferior a 0,35. Su fracción cristalina es, por lo tanto, inferior al 70%, preferiblemente inferior al 60%.

Las zeolitas parcialmente amorfas se preparan de acuerdo con las técnicas utilizadas generalmente para la desaluminación, a partir de zeolitas Y disponibles en el mercado, es decir que presentan generalmente cristalinidades elevadas (al menos el 80%). Más generalmente se podrá partir de zeolitas que tienen una fracción cristalina de al menos el 60%, o de al menos el 70%.

Las zeolitas Y utilizadas generalmente en los catalizadores de hidrocrackeo se fabrican mediante modificación de zeolita Na-Y disponible en el mercado. Esta modificación permite conducir a zeolitas llamadas estabilizadas, ultra-estabilizadas o también desaluminadas. Esta modificación se realiza mediante al menos una de las técnicas de desaluminación, y por ejemplo tratamiento hidrotérmico, ataque ácido. Preferiblemente, esta modificación se realiza mediante combinación de tres tipos de operaciones conocidas por el especialista en la técnica: tratamiento hidrotérmico, intercambio iónico y ataque ácido.

Otra zeolita particularmente interesante es una zeolita no desaluminada globalmente y muy ácida.

Por zeolita no desaluminada globalmente se entiende una zeolita Y (tipo estructural FAU, faujasita) de acuerdo con la nomenclatura desarrollada en el documento "Atlas of zeolites structure types", W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier. El parámetro cristalino de esta zeolita puede haber disminuido mediante extracción de los aluminios de la

estructura o esqueleto durante la preparación, pero la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global no ha cambiado, ya que los aluminios no se extrajeron químicamente. Dicha zeolita no desaluminada globalmente tiene, por lo tanto, una composición de silicio y aluminio expresado por la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global equivalente a la zeolita Y no desaluminada de partida. Los valores de los parámetros (proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y parámetro cristalino se proporcionan a continuación). Esta zeolita Y no desaluminada globalmente puede estar en forma hidrogenada o estar intercambiada al menos parcialmente con cationes metálicos, por ejemplo con ayuda de cationes de los metales alcalinotérreos y/o de los cationes de metales de tierras raras de números atómicos 57 a 71 incluidos. Se preferirá una zeolita desprovista de tierras raras y de alcalinotérreos, incluso para el catalizador.

La zeolita Y no globalmente desaluminada presenta generalmente un parámetro cristalino superior a 2,438 nm, una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global inferior a 8, una proporción molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del esqueleto inferior a 21 y superior a la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global. La zeolita globalmente no desaluminada puede obtenerse mediante cualquier tratamiento que no extraiga los aluminios de la muestra, tal como por ejemplo el tratamiento con vapor de agua, el tratamiento con SiCl_4 ...

Otro tipo de catalizador ventajoso para el hidrocraqueo contiene una matriz de óxido amorfa ácida de tipo alúmina dopada con fósforo, una zeolita Y no desaluminada globalmente y muy ácida y eventualmente al menos un elemento del grupo VIIA y particularmente flúor.

La invención no está limitada a las zeolitas Y mencionadas y preferidas, sino que pueden utilizarse otros tipos de zeolitas Y en este procedimiento.

Previamente a la inyección de la carga, el catalizador se somete a un tratamiento de sulfuración que permite transformar, al menos en parte, las especies metálicas en sulfuro antes de su puesta en contacto con la carga a tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por el especialista en la técnica y puede realizarse mediante cualquier método ya descrito en la bibliografía ya sea *in-situ*, es decir en el reactor, o *ex-situ*.

Un método de sulfuración convencional bien conocido por el especialista en la técnica consiste en calentar en presencia de hidrógeno sulfurado (puro o por ejemplo en un flujo de una mezcla de hidrógeno/hidrógeno sulfurado) a una temperatura comprendida entre 150 y 800°C, preferiblemente entre 250 y

600°C, generalmente en una zona de reacción con lecho atravesado.

Cuando los catalizadores de hidrotratamiento y de hidrocrackeo están en el mismo reactor o en dos reactores sin separación intermedia, se sulfuran al mismo tiempo.

5 Separación y productos

El efluente líquido procedente del hidrocrackeo se destila a continuación para separar un corte de nafta, un corte de diésel, eventualmente un corte de queroseno (que a veces puede estar incluido al menos en parte en el corte de diésel), los gases ligeros LPG. Queda un residuo líquido que puede reciclarse ventajosamente en el procedimiento después de la purga, generalmente.

Es muy evidente que el hidrógeno también se ha separado previamente del efluente líquido, que pudo extraerse posteriormente antes de destilarlo.

De forma inesperada, se constató que, con el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtienen directamente combustibles diésel de muy buena calidad que responden a las especificaciones y sin que ningún tratamiento suplementario (hidrodesulfuración severa, hidrogenaciones...) sea necesario para mejorar su calidad.

De este modo, el procedimiento permite producir directamente un combustible diésel que tiene un punto de destilación al 95% en volumen inferior a 360°C, y generalmente este punto es de, como máximo, 350°C incluso de, como máximo, 340°C, que tiene un contenido de azufre de, como máximo, 50 ppm, y generalmente de, como máximo, 10 ppm, que tiene un índice de cetano de al menos 52 y de la forma más general de al menos 54 y que tiene preferiblemente un contenido de poliaromáticos de, como máximo, el 6% en peso y generalmente de, como máximo, el 1%, y preferiblemente un punto de fluidez inferior a -10°C, y preferiblemente un contenido de aromáticos inferior al 15% en peso.

También se produce en este procedimiento un queroseno de buena calidad que tiene un índice de humos superior a 20 mm, preferiblemente superior a 22 mm, y que tiene un contenido de azufre inferior a 50 ppm, preferiblemente inferior a 10 ppm. El queroseno puede enviarse eventualmente al menos en parte en la combinación (*pool*) de diésel, de acuerdo con las necesidades del operador.

Es completamente remarcable obtener dichas cantidades de combustible diésel sin tratamiento posterior y para una inversión mucho menor

que un hidro craqueo a alta presión, al tiempo que se permite la valorización de cargas “ligeras” de la refinería tales como los gasóleos actuales que, debido al endurecimiento de las especificaciones, se encontrarán en exceso o deberán sufrir severos tratamientos posteriores.

5 En lo que concierne a los rendimientos de destilado medio (queroseno + combustible diésel) producido, estos se sitúan en al menos el 60% en volumen, generalmente en al menos el 65% en volumen. Los otros productos formados son gases ligeros LPG (representan como máximo el 10% en peso y más generalmente como máximo el 5% en peso) y nafta (generalmente al menos el 10 20% en volumen).

Figuras

A continuación se describirá brevemente el procedimiento refiriéndonos a las figuras. La figura 1 representa una realización del procedimiento de hidro craqueo a presión moderada. Las figuras 2B, 2C, 3, 4 ilustran una 15 integración de este procedimiento en una instalación de craqueo catalítico, mostrando la figura 2A la técnica anterior.

El procedimiento de hidro craqueo a presión moderada se esquematiza en la figura 1. La carga a tratar entra por el conducto 1, en esta figura, se le añade el reciclaje del residuo de hidro craqueo por el conducto 2 e hidrógeno 20 por el conducto 3. Pasa a través de un intercambiador de calor 4 en mezcla con el hidrógeno reciclado transportado por el conducto 5, y a continuación a través de un calentador 6 antes de introducirlo en el reactor (o la zona) 7 de hidro craqueo a presión moderada que contiene eventualmente aguas arriba la o las zonas de hidrotratamiento.

25 El reactor 7 contiene al menos un lecho catalítico 8 de al menos un catalizador de hidro craqueo. Preferiblemente, puede contener aguas arriba del primer lecho 8 al menos un catalizador de hidrotratamiento. El efluente líquido procedente del reactor y que sale por el conducto 9 pasa por el intercambiador 4 y a continuación por un separador de gas-líquido 10 que separa el hidrógeno 30 que es reciclado por el conducto 5 hacia el reactor 7 de hidro craqueo.

El efluente líquido separado que sale por el conducto 11 es enviado preferiblemente a un separador 12 que separa la nafta y los gases ligeros por el conducto 13 y un efluente resultante que sale por el conducto 14 se destila en la columna 15 de destilación atmosférica. Esta disposición ilustra 35 esquemáticamente una realización de la destilación. También es adecuada

cualquier otra disposición conocida por el especialista en la técnica que conduzca a la separación de los mismos productos.

De este modo se obtiene un combustible diésel evacuado por el conducto 16 y un residuo reciclado por el conducto 2 al reactor de hidro craqueo, excepto la purga por el conducto 17. Eventualmente, se obtiene un queroseno.

De este modo, la zona de separación de los productos separa un residuo de hidro craqueo con un punto de ebullición superior a al menos 535°C, y comprende un conducto de purga de dicho residuo y eventualmente un conducto de reciclaje de dicho residuo purgado hacia la zona o el reactor de hidro craqueo.

Para facilitar la lectura de la figura, no se han representado los compresores y utilidades que conoce el especialista en la técnica.

El procedimiento de hidro craqueo descrito en este documento puede integrarse muy ventajosamente en la refinería a nivel de un procedimiento de craqueo catalítico (en general FCC: craqueo catalítico en lecho fluidizado).

De ello resulta un procedimiento combinado que produce a la vez combustible diésel de buena calidad y nafta (con intención de producir gasolina).

La invención también se refiere a una instalación para la realización del procedimiento descrito anteriormente. Esta instalación comprende:

- una columna de destilación de una carga hidrocarbonada que permita separar al menos una fracción que tiene una temperatura T_5 comprendida entre 250°C y 400°C y una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C,
- al menos una zona de hidrotratamiento de dicha carga o de dicha fracción,
- al menos una zona de hidro craqueo a presión moderada de dicha fracción, siendo dicha presión superior a 70 bares y de, como máximo, 100 bares,
- al menos una zona de separación de los productos que permite obtener un combustible diésel que tiene un punto de destilación al 95% inferior a 360°C, un contenido de azufre de, como máximo, 50 ppm y un índice de cetano superior a 51.

En una realización más particular que se muestra a continuación, la

instalación comprende:

- una columna de destilación atmosférica de dicha carga cruda para separar al menos nafta, combustible diésel y un residuo atmosférico,
- una columna de destilación al vacío para tratar dicho residuo atmosférico, y para separar al menos una fracción de destilado al vacío y un residuo al vacío,
- instalación en la que la columna de destilación atmosférica o la columna de destilación al vacío comprende al menos un conducto que recupera una fracción que tiene una temperatura T_5 comprendida entre 250°C y 400°C y una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C,
- la instalación también comprende al menos una zona de hidrotratamiento de dicha fracción seguida de al menos una zona de hidrocrackeo a presión moderada y de al menos una zona de separación de los productos y que permite obtener un combustible diésel que tiene un punto de destilación al 95% inferior a 360°C, un contenido de azufre de, como máximo, 50 ppm y un índice de cetano superior a 51.

Para comprender mejor la invención y su interés, se ha esquematizado en la figura 2A la técnica anterior y en la figura 2B la invención, y se describirá el procedimiento de la invención con ayuda de estas figuras.

La figura 2A representa una instalación actual. La carga hidrocarbonada bruta (o petróleo crudo) que llega por el conducto 20 es destilada en la columna atmosférica 21. Se separa una (se entenderá por este término generalmente también al menos una) fracción de nafta (conducto 22), una fracción de carburreactor (conducto 23), una fracción de combustible diésel (conducto 24).

El residuo atmosférico que sale por el conducto 25 se destila al vacío en la columna 26 de destilación al vacío. Se separa una fracción de destilado al vacío (conducto 27) y queda un residuo al vacío (conducto 38).

Dicho destilado al vacío se envía a una unidad de craqueo catalítico 28 (en general en lecho fluidizado) que mediante este procedimiento produce, entre otros, la nafta evacuada por el conducto 29, una fracción de tipo diésel fuertemente aromático (*light cycle oil* LCO) evacuada por el conducto 30, y una suspensión de impurezas (*slurry*) o residuo que sale por el conducto 31.

Generalmente, el residuo al vacío es tratado en una unidad de viscorreducción 39, que produce, entre otros, nafta (conducto 40) y combustible diésel (conducto 41) que son de poca calidad. El residuo de viscorreducción

(conducto 42) solamente es utilizable como combustible así como la suspensión, pudiendo servir una parte del LCO para lavar este combustible.

La figura 2B muestra el procedimiento y la instalación de acuerdo con la invención, que asocia un hidrocrackeo a presión moderada y un craqueo catalítico.

Se reconocen las marcas de la figura 2A, y para no recargar el esquema no se ha representando el viscorreductor, pero generalmente éste está presente en la instalación.

La instalación de acuerdo con la invención (figura 2B) comprende además de la de la técnica anterior (figura 2A), la unidad de hidrocrackeo 32 a presión moderada que recibe una fracción ligera procedente de la destilación al vacío transportada por el conducto 33.

La unidad 32 comprende el(los) reactor(es) o zona(s) de hidrocrackeo a presión moderada y las separaciones asociadas que permiten salir entre otros, por un conducto 34 un combustible diésel de alta calidad, por el conducto 35 una nafta y por un conducto 36 la purga del residuo de hidrocrackeo. Habitualmente, la unidad 32 comprende también una zona de hidrotratamiento antes del hidrocrackeo.

El residuo de hidrocrackeo puede ser enviado, al menos en parte, al craqueo catalítico (unidad 28) pero sin que esto sea obligatorio. La purga del procedimiento de hidrocrackeo es enviada ventajosamente a la unidad 28.

No se ha representado aquí el reciclaje del residuo purgado hacia la zona de hidrocrackeo, o hacia el reactor de hidrocrackeo que comprende también la zona de hidrotratamiento. El reciclaje y el paso de la purga a FCC pueden realizarse por separado o conjuntamente.

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, tal como se ilustra por ejemplo en la figura 2B con un FCC, durante la destilación atmosférica el punto de corte para el corte de diésel destilado (conducto 24) es seleccionado por el operador.

El residuo atmosférico, que contiene, por lo tanto, al menos una parte del gasóleo atmosférico pesado, es destilado al vacío en al menos una fracción (de destilado) ligera y al menos una fracción (de destilado) pesada, y queda un residuo al vacío.

Dicha fracción ligera a tratar mediante hidrocrackeo presenta una temperatura T_5 que está comprendida entre 250 y 400°C y una temperatura T_{95}

que es de, como máximo, 470°C. Se trata de un gasóleo al vacío ligero (LVGO). El punto de ebullición final es seleccionado por el operador de acuerdo con la columna a su disposición y de acuerdo con la valorización deseada para los productos. Dicha fracción ligera presenta las otras características de las cargas hidrocarbonadas tratadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y descritas anteriormente.

De forma general, este tratamiento de destilado al vacío ligero mediante hidrocrqueo a presión moderada puede emplearse cuando se quiere aumentar la producción y/o la calidad del combustible diésel, poco importa el tipo de tratamiento reservado a los destilados pesados y al residuo de la destilación al vacío.

En otra realización, en lugar de fraccionar el residuo atmosférico en fracción(es) ligera(s) y pesada(s) por destilación al vacío, y enviar la(las) fracción(es) ligera(s) al hidrocrqueo, se toma (si el tipo de columna lo permite) el corte de gasóleo pesado que tiene prácticamente las mismas temperaturas T_5 y T_{95} a nivel de la destilación atmosférica. Esta realización se ilustra en la figura 2C en la que se reconocen las marcas de las figuras precedentes y en la que la carga en la unidad 32 es un gasóleo atmosférico transportado por el conducto 37. En esta figura, el conducto 33 ya no existe. En este caso, el residuo atmosférico que entre en ebullición por encima del gasóleo pesado se destila al vacío, la destilación al vacío también produce un residuo y al menos una fracción de destilado al vacío denominada en este documento pesada.

El residuo de destilación al vacío (conducto 38) que presenta generalmente una temperatura T_5 de al menos 535°C, de al menos 550°C preferiblemente, incluso de al menos 565°C o 570°C, puede someterse por ejemplo a una viscorreducción (mostrada en la figura 1) o a una hidroconversión de residuo o un procedimiento de formación de coque.

En todos los casos, al menos una fracción de destilado al vacío llamada pesada, situada entre la fracción ligera que tiene una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C, y el residuo al vacío, se somete al craqueo catalítico.

La figura 3 representa una instalación y un procedimiento en los que la fracción pesada procedente de la destilación al vacío y que se somete al craqueo catalítico, se somete, antes de dicho craqueo, a un hidrotratamiento en una zona 43. Las referencias de las figuras precedentes se retoman aquí.

Este hidrotratamiento antes del FCC se desarrolla en presencia de al

menos un catalizador amorfo. Todos los catalizadores convencionales de hidrotratamiento son utilizables. Se mencionarán los catalizadores que contienen al menos un elemento del grupo VIII no noble (por ejemplo Co, Ni) y al menos un elemento del grupo VIB (por ejemplo Mo, W) depositados sobre un
5 soporte a base preferiblemente de alúmina o de sílice-alúmina. La particularidad de esta etapa reside en sus condiciones operatorias: una presión parcial de hidrógeno entre 25 y 90 bares, preferiblemente inferior a 85 bares, o incluso inferior a 80 bares, o incluso inferior a 70 bares, y una temperatura de 350-450°C, preferiblemente 370-430°C ajustadas para mantener una
10 conversión de al menos el 10% y preferiblemente inferior al 40% en productos que entran en ebullición por debajo de 350°C y preferiblemente el 15-30%.

De este modo se produce una nafta (conducto 44) y un combustible diésel (conducto 45) pero de calidad media y para un uso como combustible doméstico o para la combinación (*pool*) de diésel.

15 El efluente hidrotratado pasa a continuación a la unidad de craqueo catalítico 28.

En la figura 4, se ha representado esquemáticamente un aporte de fracción de diésel pesada en la unidad 32 en la que se realiza el hidrocraqueo a presión moderada. En esta realización, se obtiene con la destilación
20 atmosférica, además de cortes de nafta (conducto 22), queroseno (conducto 23), una fracción de combustible diésel ligera LGO (conducto 46) y una fracción de combustible diésel pasada HGO (conducto 47). Esta fracción de combustible diésel pesada es enviada a la unidad 32 en la que sufrirá un hidrotratamiento y a continuación un hidrocraqueo a presión moderada.

25 De este modo, la presente solicitud describe un procedimiento de producción de combustible diésel y de nafta, realizándose la producción de combustible diésel por un procedimiento de hidrocraqueo a presión moderada tal como se ha expuesto anteriormente, y obteniéndose la producción de nafta esencialmente mediante craqueo catalítico. Preferiblemente, la purga de
30 hidrocraqueo es enviada al craqueo catalítico.

Se ha expuesto una realización preferida de este tipo de procedimiento, pero son posibles otras realizaciones, otras disposiciones de los procedimientos para alcanzar el mismo objetivo.

Para ilustrar el interés de la invención, a continuación se cifra la
35 producción de un esquema de refinado actual, de un esquema actual para una

producción de combustible diésel con las especificaciones de 2005 y de un esquema de acuerdo con la invención. En el esquema de la figura 2A (esquema actual especificaciones del 2000) para un tratamiento de 10 Mt/año de crudo del Mar del Norte, tenemos (esquema 1):

- 5 - nafta 3,17 Mt/año
- carburreactor 0,73 Mt/año
- Diésel 2,32 Mt/año
- Combustible doméstico 1,5 Mt/año
- 10 - Combustible a partir de un residuo a 565°C+ sometido a una viscorreducción: 1,42 Mt/año de combustible de 40 cst (diluido con LCO e incluyendo la suspensión)

El combustible diésel tiene un índice de cetano de 49 y un contenido de azufre de 2100 ppm. Para adecuarse a las especificaciones (cetano 51 y azufre 350 ppm), debe someterse a una desulfuración convencional.

- 15 Sin cambios en el esquema de refinería, pero con calidades del diésel según las especificaciones de 2005 (punto al 95% tomado a 340°C), tenemos (esquema2):

- nafta 3,32 Mt/año
- corte de carburreactor 0,82 Mt/año
- 20 - diésel 2,13 Mt/año
- Combustible doméstico 1,36 Mt/año
- Combustible de 40 cst a partir del residuo a 565°C+ 1,43 Mt/año

- 25 El combustible diésel tiene un índice de cetano de solamente 48 y debe someterse, por lo tanto, a una hidrodeshulfuración y una hidrogenación extremadamente severas que no es posible realizar en las actuales condiciones.

- 30 La combinación (*pool*) de nafta tendría un contenido de azufre de 270 ppm en masa, lo que necesitaría severos tratamientos posteriores para reducirlo a 10-50 ppm en masa. También, para evitar costosas inversiones, la fracción de nafta procedente del FCC será tratada por separado en hidrodeshulfuración severa, con, como inconveniente rebajar el índice de octano. Las otras fracciones de nafta (por ejemplo procedentes del viscorreductor, de la destilación del crudo...) serían enviadas al reformado y eventualmente a una unidad de isomerización después del hidrotratamiento.

- 35 La adición al esquema 2 anterior de un hidrotratamiento antes del

craqueo catalítico (tal como se muestra en la figura 3 pero con hidro craqueo) tiene como consecuencia (esquema 3):

- nafta 3,06 Mt/año
- carburreactor 0,84 Mt/año
- 5 - diésel 2,57 Mt/año
- combustible doméstico 1,40 Mt/año
- combustible de 40 cst a partir del residuos 565°C+ 1,36 Mt/año

El cetano del combustible diésel permanece a aproximadamente 48. La nafta de FCC tiene un contenido de 15 ppm de azufre, y en la combinación (pool) de nafta, el contenido de azufre puede rebajarse entonces también hasta 5,5 ppm aproximadamente, y esto sin pérdida de octano sensible.

Con un esquema 4 preferido de acuerdo con la invención (figura 3) que incluye el hidro craqueo a presión moderada, se obtiene (esquema 4):

- nafta 2,90 Mt/año
- 15 - carburreactor 0,86 Mt/año
- diésel 2,82 Mt/año
- combustible doméstico 1,44 Mt/año
- combustible de 40 cst 1,34 Mt/año

En este caso, la destilación al vacío separa, una fracción ligera a 350- 410°C, una fracción pesada a 410-565°C y un residuo a 565°C+.

En hidro craqueo, la conversión es casi completa ($\geq 98\%$), el consumo de H₂ del 1,85% en peso, la presión es de 90 bares de ppH₂.

El combustible diésel obtenido:

punto al 95%	340°C
punto de inflamación	> 60°C
cetano	56
azufre	< 10 ppm
poliaromáticos	< 1% en peso

25

La comparación de estas cifras muestra la excelente calidad del combustible diésel obtenido mediante un esquema de acuerdo con la invención, calidad no alcanzada directamente nunca antes.

Con respecto a un hidro craqueo clásico, para las mismas calidades del producto, se pudo realizar un ahorro de 50 bares de presión de hidrógeno, lo

30

que rebaja considerablemente los costes.

En términos de productividad, las cantidades de los productos son similares a las del esquema 3, pero, por el contrario, la comparación con el esquema 2 (refinería actual según las especificaciones de 2005) muestra ahorros importantes, para la misma cantidad de petróleo crudo en:

diésel	+32,4%
queroseno	4,9%

De este modo se pudo ajustar el equilibrio de diésel/nafta hacia más diésel de alta calidad, al tiempo que se reduce algo la producción de combustible de 40 cst (-6,3%) adaptando de este modo la refinería a las necesidades del mercado. Además, al no trabajar la unidad de FCC a pleno rendimiento, el operador podrá introducir muy ventajosamente un suplemento de carga adecuado para ser tratado en FCC (tal como un residuo atmosférico). Esta adición se realizará preferiblemente en la carga que entra en la columna de destilación al vacío (líneas de puntos en la figura 3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de carga hidrocarbonada cruda que comprende las siguientes etapas:
 - 5 - destilación atmosférica de la carga hidrocarbonada cruda, produciendo al menos una fracción de nafta, al menos una fracción de carburreactor, al menos una fracción de diésel y un residuo atmosférico,
 - destilación al vacío del residuo atmosférico para separar al menos una fracción de destilado ligera, al menos una fracción de destilado pesada y
10 un residuo al vacío con un punto de ebullición de al menos 535°C,
 - craqueo catalítico de al menos una fracción de destilado pesada, con la adición eventual de al menos una parte del residuo de hidro craqueo,
 - tratamiento de dicha fracción ligera para producir un combustible diésel
15 que tiene un punto de destilación al 95% inferior al 360°C, un contenido de azufre de, como máximo, 50 ppm y un índice de cetano superior a 51, tratando dicho procedimiento cargas hidrocarbonadas que tienen una temperatura T_5 comprendida entre 250 y 400°C y una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C, comprendiendo dicho procedimiento un hidrotratamiento que produce un efluente que tiene un contenido de
20 nitrógeno orgánico por debajo de 10 ppm y a continuación un hidro craqueo a presión moderada con un catalizador de hidro craqueo que comprende al menos una zeolita Y, al menos una matriz y una función hidro-deshidrogenante, operando dicho hidro craqueo a una presión parcial de hidrógeno superior a 70 bares y de, como máximo,
25 100 bares, a una temperatura de al menos 320°C, con una proporción en volumen de H_2 /carga de al menos 200 NI/NI, una velocidad volúmica horaria de 0,15-7 h^{-1} , realizando el procedimiento una conversión de al menos el 80% en volumen y destilándose el efluente líquido obtenido por hidro craqueo para separar el combustible diésel.
30
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el residuo de de hidro craqueo se recicla después de una purga en el procedimiento.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en
35 el que la purga del hidro craqueo a presión moderada se somete a craqueo

catalítico.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la conversión es de al menos el 95% en volumen.
5
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que, antes de someterse al craqueo catalítico, la fracción de destilado al vacío pesada se somete a hidrotratamiento con una presión parcial de hidrógeno de 25-90 bares, a una temperatura de 350-430°C, con una
10 conversión de al menos el 10% e inferior al 40% en volumen en productos que entran en ebullición por debajo de 350°C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el residuo al vacío se somete a un tratamiento mediante un
15 procedimiento seleccionado entre el grupo formado por procedimientos de viscorreducción, procedimientos de hidroconversión de residuo, procedimientos de formación de coque.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el combustible diésel obtenido presenta un punto al 95% de, como
20 máximo, 340°C, un contenido de azufre de, como máximo, 10 ppm y un índice de cetano de al menos 54.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la destilación atmosférica produce también un corte de gasóleo
25 atmosférico pesado, tratándose dicho corte también mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores con dicha fracción ligera.
9. Instalación para la producción de combustible diésel a partir de una
30 carga hidrocarbonada cruda que comprende:
 - una columna de destilación atmosférica de dicha carga cruda para separar al menos nafta, combustible diésel y un residuo atmosférico,
 - una columna de destilación al vacío para tratar dicho residuo atmosférico, y para separar al menos una fracción de destilado al vacío y
35 un residuo al vacío,

- instalación en la que la columna de destilación atmosférica o la columna de destilación al vacío comprende al menos un conducto que recupera una fracción que tiene una temperatura T_5 comprendida entre 250°C y 400°C y una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C,
 - 5 - la instalación también comprende al menos una zona de hidrotratamiento de dicha fracción, seguida de al menos una zona de hidrocrackeo a presión moderada y de al menos una zona de separación de los productos y que permite obtener un combustible diésel que tiene un punto de destilación al 95% inferior a 360°C, un contenido de azufre de, como máximo, 50 ppm y un índice de cetano superior a 51,
 - 10 - y una zona de craqueo catalítico para tratar al menos una fracción que tiene una temperatura T_{95} de, como máximo, 470°C y el residuo al vacío.
10. Instalación de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la zona de
- 15 separación de los productos separa un residuo de hidrocrackeo con un punto de ebullición superior a al menos 535°C y comprende un conducto de purga de dicho residuo y eventualmente un conducto de reciclaje de dicho residuo purgado hacia la zona o el reactor de hidrocrackeo.
- 20 11. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 10, que comprende un conducto que lleva la purga a la zona de craqueo catalítico.
12. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, que
- 25 comprende una zona de hidrotratamiento antes de la zona de craqueo catalítico.

FIG.1

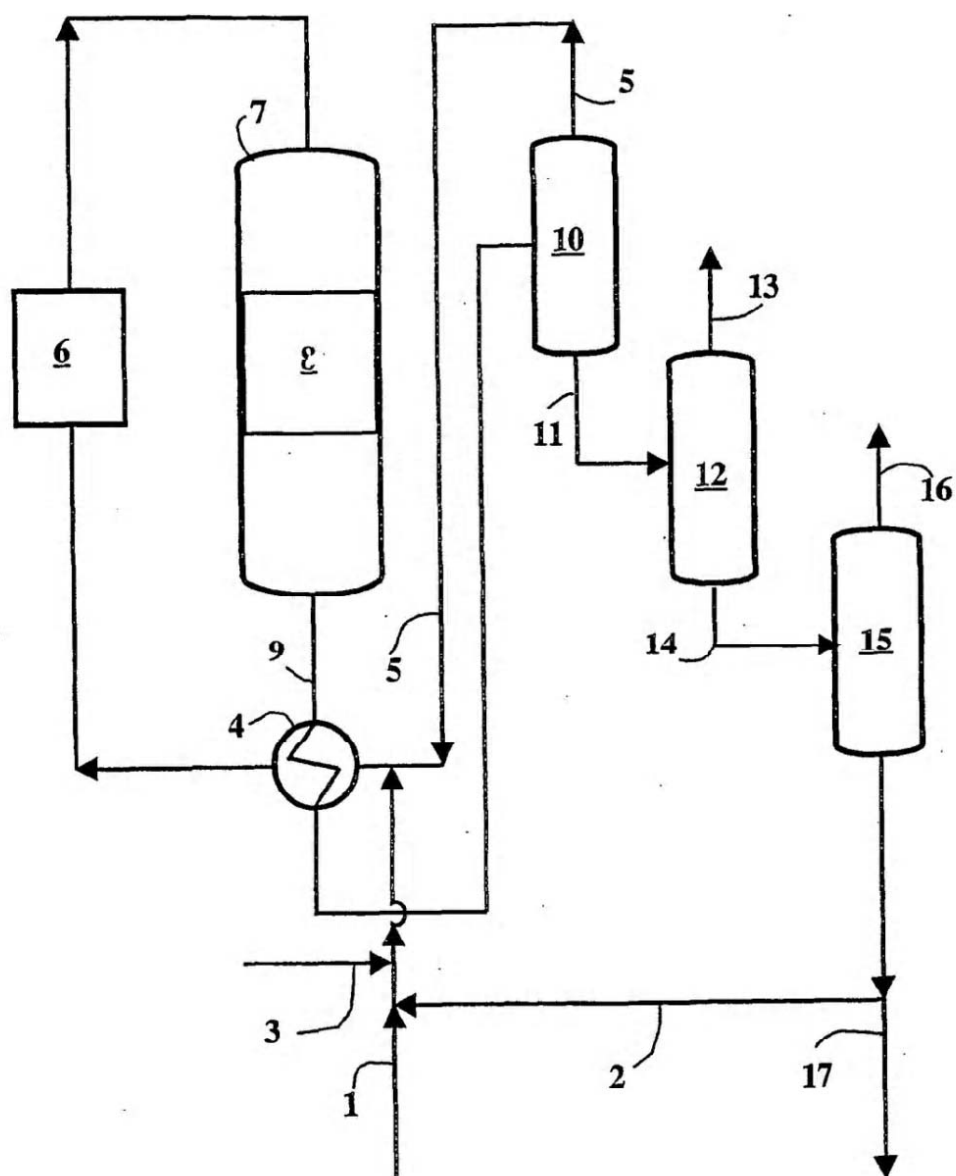


FIG.2A

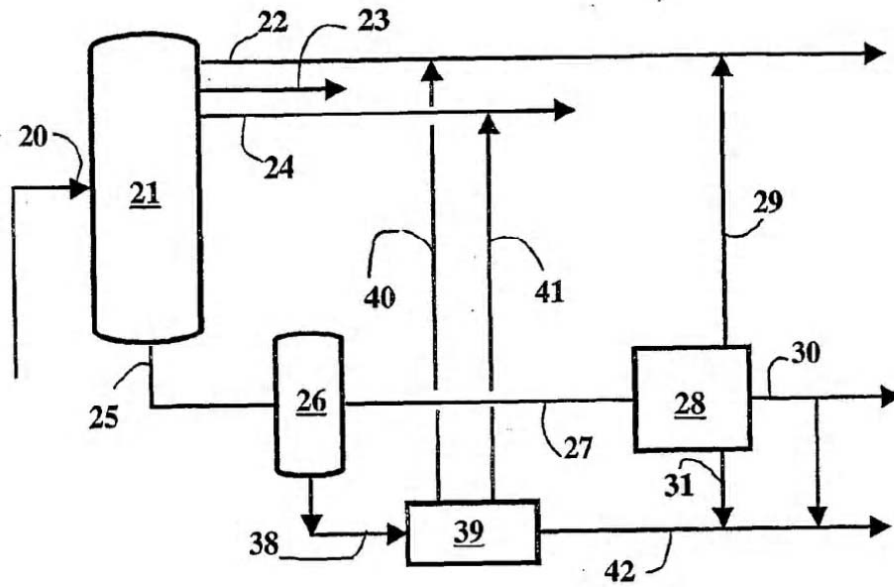
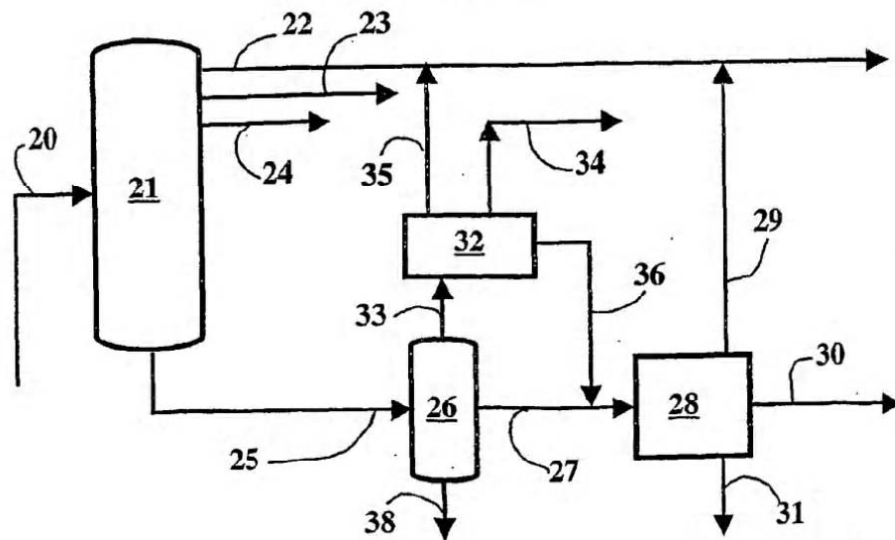


FIG.2B



30

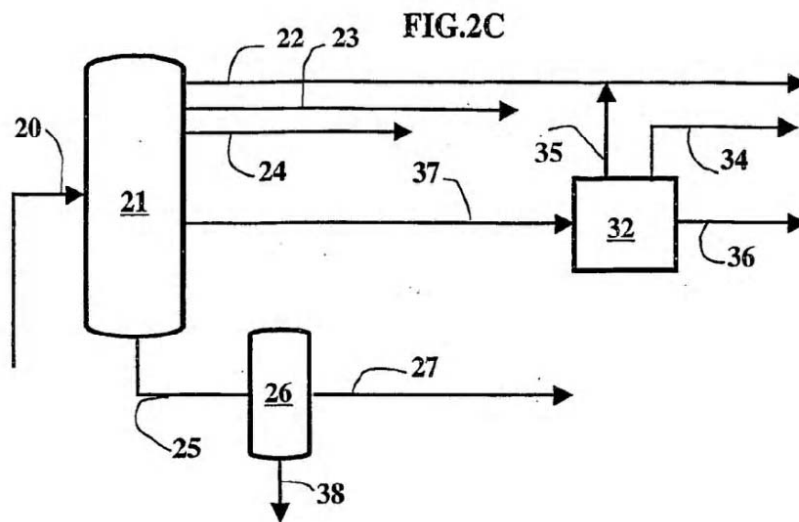


FIG.3

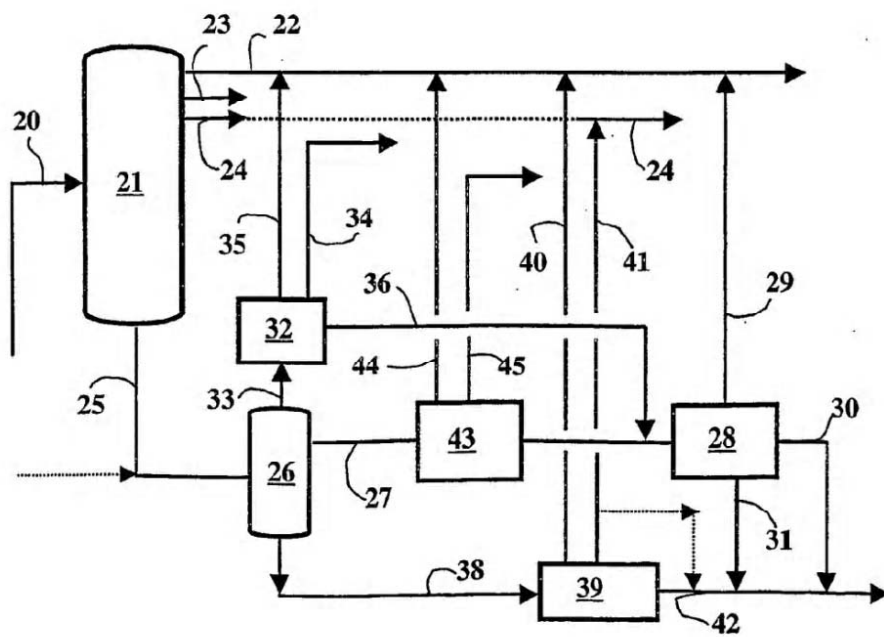


FIG.4

