



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-10</u> _____
SUBCLASE <u>6</u> _____

No. 368.707

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

Domicilio: 135 East 42nd Street, NEW YORK, NEW YORK
10017, EE. UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION SI-
MULTANEA DE COMBUSTIBLES DE MOTOR Y DE
REACTORES".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouniden-
se nº 739.183 del 24 Junio 1.968.

IG.



1 Esta invención se refiere a la conversión de
aceites hidrocarbурados. Más específicamente, se refiere
al hidrocrqueo de aceites hidrocarbурados pesados en pro-
ductos más ligeros. En un aspecto más específico, se re-
5 fiere a la producción simultánea de combustible de motor
de alto octanaje y combustible para turbinas de alta ca-
lidad simultáneamente a partir de aceites hidrocarbурa-
dos de punto de ebullición más elevado.

10 El hidrocrqueo de aceites petrolíferos es conoci-
do desde hace muchos años y ha sido practicado, aunque
sin demasiado resultado, en Europa desde hace varias dé-
cadas. Sin embargo, con el desarrollo de nuevos cataliza-
dores y nuevas técnicas de trabajo, ha sido mejorado has-
ta el punto que ha adquirido importancia comercial y es-
15 tá siendo utilizado ahora en muchas refinerías. En los
primeros días de su empleo comercial, el hidrocrqueo
era destinado exclusivamente para la producción de com-
bustible o gasolina de motores. Actualmente, con la mayor
demanda de combustible para reactores, la cual no puede
20 por más tiempo satisfacerse mediante queroseno de pri-
mera destilación, se han hecho ensayos para adaptar el
hidrocrqueo de aceites pesados a la producción de com-
bustible de reactores, así como a la producción de combus-
tible de motores. Desgraciadamente, el sofisticado motor
25 de reacción de hoy en día requiere características especí-
ficas en un combustible para reactor, lo mismo que el
motor de encendido por chispa requiere características
específicas en un combustible de motores.

30 Las características del combustible de reactores
de alta calidad son sustancialmente diferentes de las del



1968

1 combustible para motores de alto octanaje, radicando la
principal diferencia en que los productos aromáticos son
un componente deseable del combustible de motores debi-
do a su alto porcentaje en octano, mientras que los mis-
5 mos materiales son extremadamente indeseables en un com-
bustible de reactores pues contribuyen a un bajo índice
de luminosidad en el combustible de reactores. Es por tan-
to apenas posible someter un aceite pesado tal como un
gasoil a hidrocrqueo y recuperar del producto un com-
10 bustible de reactores bajo en aromáticos que tenga un al-
to índice luminométrico y recuperar también del mismo pro-
ducto un combustible de motores altamente aromático que
posea un alto índice de octano. Si se diseña y pone en
funcionamiento una unidad de hidrocrqueo para producir
15 gasolina de alto octanaje, entonces la fracción de com-
bustible para reactores del producto es de calidad infe-
rior y, análogamente, si se diseña y pone en funciona-
miento la unidad de hidrocrqueo para producir combusti-
ble para reactores de alto índice luminométrico, entonces
20 la fracción de gasolina no es de alta calidad.

Es un objeto de la presente invención proporcionar
un nuevo procedimiento de hidrocrqueo. Otro objeto es pro-
porcionar un procedimiento para la producción simultánea de
25 combustible para motores y de combustibles para reactores en
la misma unidad de hidrocrqueo. Otro objeto es proporcionar
un método nuevo de operar una unidad de hidrocrqueo. To-
davía otro objeto de la invención es proporcionar un
proceso de hidrocrqueo en dos etapas en el que se uti-
lizan catalizadores diferentes en cada etapa. Otro ob-
30 jeto es proporcionar un procedimiento para el hidrocrqueo



1969

1 de materiales de carga de aceite hidrocarburado con alta
proporción en nitrógeno orgánico. Estos y otros objetos
de la invención serán evidentes a los familiarizados con
la técnica a partir de la siguiente memoria.

5 De acuerdo con nuestra invención se proporciona un
procedimiento de hidrocrqueo para la producción simultá-
nea de combustibles de motor y de reactores a partir de
aceites hidrocarbурados pesados, que consiste en pasar
el aceite hidrocarbурado pesado bajo condiciones de hidro-
10 craqueo que incluyen una temperatura de 600-850°F (316-
454°C) en contacto en una primera etapa con un cataliza-
dor de hidrocrqueo que comprende níquel y wolframio sulfu-
rados sobre un soporte compuesto de por lo menos un óxido
inorgánico amorfo y un aluminio- silicato cristalino modifi-
15 cado que tiene orificios de poro uniformes comprendidos en-
tre 6 y 15 unidades Angstrom y que tiene una proporción
en metal alcalino no mayor del 1,0% en peso, en separar
del efluente una fracción de gasolina, en pasar esa par-
te del efluente que hierve por encima del intervalo de ga-
20 solina en contacto, en una segunda etapa, con un catali-
zador de hidrocrqueo que comprende un metal noble sobre
un soporte de craqueo bajo condiciones de hidrocrqueo que
incluyen una temperatura de 500-700°F (260-371°C) y recu-
perar del efluente de la segunda etapa una fracción que
25 hierve en el intervalo del combustible de reactores.

Los materiales de carga utilizados en el procedi-
miento de nuestra invención comprenden aceites hidrocarbu-
rados pesados del petróleo, tal como gasoil de primera
destilación, gasoil de ciclo craqueado catalíticamente en
30 estado líquido, residuo atmosférico, aceite de pizarras,



1 aceite de arena bituminosa, gasoil de coquizado retardado
y mezclas de los mismos, etc. Tal como se ve por los pro-
cedimientos de técnicas anteriores, no es necesario que la
carga del procedimiento de nuestra invención esté exenta
de nitrógeno o tenga una proporción baja en el mismo. Nues-
5 tro procedimiento se adapta a un material de carga para
hidrocraqueo no sometido previamente a hidrot ratamiento,
siendo capaz de operar con materiales de carga que con-
tienen 100, 200 e incluso 500 ó más ppm de nitrógeno, in-
dependientemente de que el nitrógeno se encuentre o no
10 en forma de amoníaco o de nitrógeno orgánico durante perio-
dos prolongados de tiempo sin desactivación rápida del ca-
talizador.

El hidrógeno utilizado en el procedimiento de nues-
tra invención no necesita necesariamente ser puro. El por-
15 centaje de hidrógeno del gas deshidrogenante debe ser por
lo menos del 60% aprox. y preferiblemente por lo menos
del 75% aprox. en volumen. Fuentes particularmente apro-
piadas de hidrógeno son hidrógeno subproducto de reforma-
do catalítico e hidrógeno producido por la combustión par-
20 cial de material hidrocarbonado seguido por conversión de
desplazamiento y desprendimiento de CO₂. Los caudales
de hidrógeno se expresan en pies cúbicos standard
por barril de carga al reactor, es decir SCFB.

El catalizador utilizado en la primera etapa de
25 nuestro procedimiento contiene dos componentes, un compo-
nente hidrogenante soportado sobre un componente de craqueo.
El componente hidrogenante comprende níquel y wolframio
en forma de sulfuro.

El componente de craqueo del catalizador comprende
30 una mezcla de una ceolita cristalina modificada y por lo



1969

1 menos un óxido inorgánico amorfo, estando presente la
ceolita modificada en una cantidad comprendida entre 15
y 60% en peso, aprox. Oxidos inorgánicos amorfos apropia-
dos son aquéllos que muestran actividad de craqueo tales
5 como sílice, alúmina, magnesia, circonia y berilia que
pueden haber sido tratadas con un agente ácido como
ácido fluorhídrico para conferirles actividad de craqueo.
Una mezcla preferida de óxidos inorgánicos amorfos com-
prende sílice-alúmina en una proporción comprendida en-
10 tre 60-90% de sílice y 10-40% de alúmina.

La parte de ceolita modificada del componente de
craqueo tiene orificios de poro uniformes de 6 a 15 uni-
dades Angstrom, tiene una proporción de sílice-alúmina
de por lo menos 2,5, por ejem. 3-10, y tiene una propor-
15 ción baja en metal alcalino. La ceolita modificada se pre-
para sometiendo ceolita sintética Y a cambio iónico por
contacto de la ceolita varias veces con soluciones recién
preparadas de un compuesto amónico a temperaturas compren-
didas entre 100 y 250°F aprox. (38 y 121°C) hasta que apa-
20 rezca que el cambio iónico es prácticamente completo. Lue-
go la ceolita cambiada de ion se lava para eliminar el
metal alcalino solubilizado y se seca a una temperatura
suficientemente alta para expulsar el amoníaco. Esto con-
vierte la ceolita Y a la forma de hidrógeno y reduce la
25 proporción de metal alcalino a 2-4 aprox. por ciento en
peso. La ceolita con ion cambiado se calcina entonces a
una tempertura de unos 1000°F (538°C) durante varias horas.
Después de enfriada, la ceolita calcinada con ion cambia-
do se somete a otro cambio iónico por contacto varias ve-
30 ces con soluciones recién preparadas de un compuesto amó-



1969

1 nico y de nuevo se lava y se seca. Este tratamiento da por
resultado una reducción adicional en el porcentaje de me-
tal alcalino de la ceolita a menos del 1%, generalmente
al 0,5% aprox. Sucederá que después de la primera calci-
5 nación, es posible emprender otro cambio iónico con la
separación de iones adicionales alcalinos no eliminables
en el cambio iónico inicial. Puede tener lugar aquí una
calcificación a p.ej. 100-1500°F (38-816°C) o ésta puede
aplazarse hasta que se haya incorporado el óxido inorgá-
10 nico amorfo y se haya impregnado con el componente hidro-
genante, siendo entonces cuando debe calcinarse el com-
puesto. Bien se aplase o se repita la calcificación, la tem-
peratura final de calcificación no debe ser mayor de 1200°F
(650°C).

15 Los catalizadores de hidrocrqueo que contienen
un componente de hidrogenación soportado sobre un componente
de craqueo compuesto al menos de un óxido inorgánico amor-
fo y de la ceolita cambiada dos veces de ion y calcinada
dos veces, tienen superior actividad de hidrocrqueo, sien-
do además más resistentes a la desactivación, cuando se
ponen en contacto con compuestos nitrogenados y produc-
tos aromáticos policíclicos. También muestran buena esta-
20 bilidad frente al vapor de agua. El catalizador de hidro-
craqueo debe estar prácticamente exento de metales de las tie-
rras raras y debe tener una proporción en metal de tie-
rras raras inferior a 0,5 por ciento en peso, preferible-
25 mente inferior a 0,2 por ciento en peso. Se ha encontra-
do que aunque se afirma que los metales de tierras raras
aumentan las características de actividad y estabilidad
30 de los catalizadores de craqueo, su presencia en un cata-



1 lizador de hidrocrqueo se ha visto que es indeseable.

5 Cuando el componente hidrogenante del catalizador de hidrocrqueo es un metal noble como en la segunda etapa, debe estar presente en una cantidad comprendida entre 0,2 y 5,0% en peso referido al compuesto total catalizador. Preferiblemente el metal noble está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2%. Cuando el componente hidrogenante comprende níquel en unión de wolframio, el níquel debe estar presente en una cantidad que varía entre 2 y 10% y el wolframio presente en una cantidad comprendida entre 5 y 30%. Catalizadores particularmente adecuados son los que contienen entre el 0,5 y 1,0 por ciento en peso de metal noble y aquéllos que contienen entre 5 y 10% de níquel y entre 15 y 30% de wolframio. Ejemplos específicos de catalizadores apropiados son los que contienen 0,75 por ciento en peso de paladio o que contienen alrededor de 6% de níquel y 20% de wolframio sobre un soporte constituido por 22% aprox. de ceolita Y modificada, 58% de sílice y 20% de alúmina.

15 El componente hidrogenante se deposita sobre el componente de craqueo impregnando el último con una solución de un compuesto del componente hidrogenante. Tales técnicas son bien conocidas en la especialidad y no necesitan describirse.

20 Cuando se utiliza en la forma de sulfuro, el catalizador puede ser transformado en la misma mediante métodos bien conocidos en la especialidad tales como someter el catalizador a una temperatura comprendida aproximadamente entre 400 y 600°F (204 y 316°C) a contacto con un agente sulfurante, por ejemplo hidrogeno conteniendo

25

30



AGO. 1969

1 10-20% de sulfuro de hidrógeno o de disulfuro de carbono.

En el reactor de la primera etapa, la temperatura se mantiene generalmente entre unos 600 y 850°F (316 y 454°C), la presión entre 200 y 10.000 psig (14 y 703 kg/cm²),
5 la velocidad espacial horaria de líquido entre 0,2 y 10 volúmenes de aceite/volumen de catalizador/hora, y la velocidad de hidrógeno entre 1000 y 50.000 SCFB. Un intervalo preferido de temperaturas es 625-750°F (329-400°C). Ventajosamente, la temperatura variará hasta cierto grado
10 de acuerdo con el contenido en nitrógeno de la carga; cuanto mayor sea éste mayor será la temperatura de reacción. El intervalo preferido de presiones es 500-3000 psig (35-211 kg/cm²). Otras condiciones preferidas son una velocidad espacial de 0,5-2 v/v/hr y una velocidad de hidrógeno de 3000-10000 SCFB (85-283 m³ por 159 litros de aceite).
15

El efluente de la primera etapa se separa dando una parte gaseosa rica en hidrógeno que puede ser reciclada a la primera etapa. Ventajosamente, para impedir la formación de hidrocarburos gaseosos, puede separarse una
20 parte de la corriente de reciclado y suministrar suficiente hidrógeno de relleno para compensar la cantidad separada y la consumida en la reacción de hidrocraqueo. Es también posible tratar el hidrógeno de reciclado para separar el sulfuro de hidrógeno y amoníaco con el fin de
25 evitar la formación de estos materiales en la corriente de reciclado. La parte normalmente líquida del efluente de la primera etapa se fracciona en una gasolina o en una fracción de combustible de motores que se separa y el resto puede someterse entonces a tratamiento en la se-
30 gunda etapa. Cuando la carga de la primera etapa es frac-



1968

1. ción residual, por ejemplo, un residuo atmosférico, o si
contiene al menos 1% aprox. de residuo carbonoso Conradson,
por ejemplo gasoil coquizado retardado, entonces la frac-
ción pesada del efluente que hierve por encima de unos
5 850°F (465°C) se separa del efluente de primera etapa y
puede reciclarse a la primera etapa o separarse del sis-
tema.

El catalizador en la segunda etapa es también un
catalizador de hidrocraqueo y contiene al igual que el com-
ponente hidrogenante un metal noble, por ejemplo, platino
10 o paladio sobre un soporte de craqueo. Generalmente, como
se ha dicho antes, el metal noble estará presente en una
cantidad comprendida entre 0,2 y 5% en peso referido al
compuesto catalizador total, siendo una cantidad prefe-
15 rida la comprendida entre 0,5 y 2,0% en peso. El compo-
nente de craqueo puede comprender convenientemente una
mezcla de óxidos inorgánicos tal como sílice-alúmina o
un compuesto de óxidos inorgánicos y ceolita cristalina
con poco metal alcalino tal como el soporte utilizado en
20 el catalizador de etapa 1 ó puede ser tan sólo una ceoli-
ta cristalina con poco metal alcalino.

Las condiciones de reacción en la segunda etapa
don prácticamente las mismas que las de la primera etapa,
salvo que la temperatura se mantiene dentro del intervalo
25 aproximado de 500-700°F (260-370°C) y preferiblemente
entre 525 y 650°F (274 y 343°C). La temperatura debe
ser también inferior p.ej. en 50-150°F (10-66°C) a la
de la primera etapa.

30 El efluente de la segunda etapa se separa en una co-



1969

1 rriente rica en hidrógeno que se recicla a la segunda eta-
pa o a la primera a través de un sistema común de recicla-
do, si así se desea. El resto del efluente de segunda eta-
5 pa se fracciona para separar una fracción de gasolina, una
fracción de combustible de motores de reacción y una frac-
ción más pesada que el combustible de motores de reacción.
Si se desea aumentar la producción de gasolina, la parte
de efluente de la segunda etapa más pesada que el combus-
tible de reactores, se recicla a la primera etapa, pero si el
10 combustible de reactores ha de ser el producto principal,
entonces esa parte del efluente de la segunda etapa que
hierve por encima del intervalo del combustible de reacto-
res se recicla a la segunda etapa.

15 El ejemplo siguiente se presenta sólo para fines
ilustrativos y no ha de considerarse como una limitación a
la invención.

EJEMPLO

20 El material de carga en este ejemplo es un gasoil
que tiene un intervalo de ebullición de 405-650°F (207-344°C),
una Gravedad API de 32,7^o, una proporción en azufre de 0,68
por ciento en peso y una proporción en nitrógeno de 1700
ppm. El componente de craqueo del catalizador de la pri-
mera etapa contiene 22 por ciento en peso de ceolita mo-
dificada, 56 por ciento en peso de sílice y 22 por cien-
25 to en peso de alúmina. El componente hidrogenate está
formado por 5,4 % de níquel y 15,3 % de wolframio en peso
referido al compuesto total catalizador. El catalizador
de la segunda etapa contiene 0,6 % en peso de paladio so-
bre el mismo componente de craqueo que el catalizador de
30 la primera etapa. A continuación se da una tabla con los da-



1 tos de operación y rendimiento.

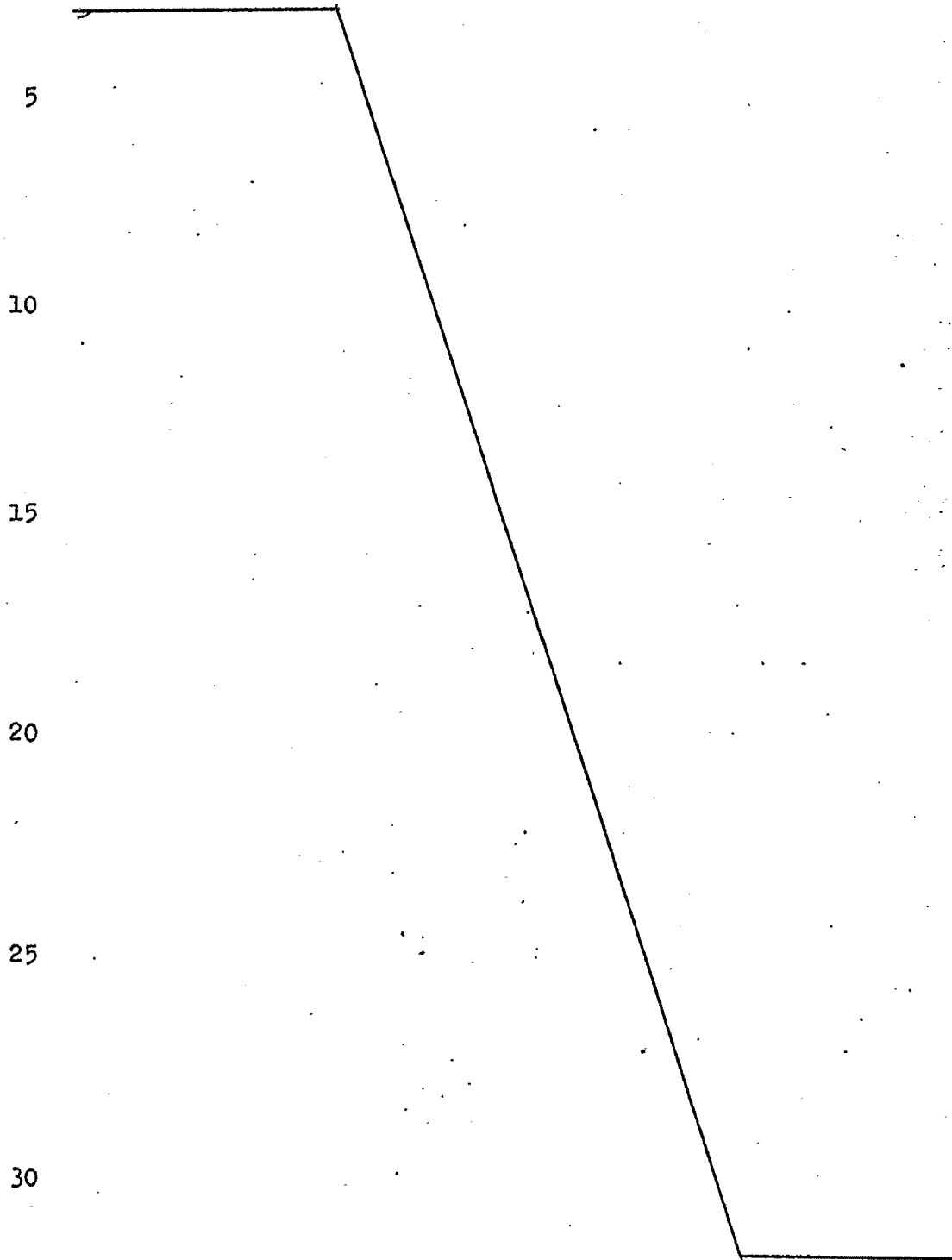
<u>TABLA</u>		<u>PRIMERA ETAPA</u>	<u>SEGUNDA ETAPA</u>
	Temperatura, °F	730 (388°C)	590 (310°C)
5	LHSV, v/v/hr.	1,5	1,0
	Presión, psig.	1500 (105 kg/cm ²)	1500 (105 kg/cm ²)
	caudal de hidrógeno, SCFB	6000	6000
Rendimientos, Etapa 1			
	C ₁ -C ₃ , % en peso		2,9
	iC ₄ /nC ₄ , % en vol.		9,51/7,32
10	iC ₄ /nC ₅ , % en vol.		15,93/2,49
	C ₅ -215°F (102°C), % en vol.		36,76
	215-400°F (102-204°C) % en vol.		53,82
	Total C ₄ +, % en vol.		125,83
Calidad de Producto			
	C ₅ -215°F. RON [‡] (+3cc TEL)		98,5
15	215-400°F. RON [‡] (+3cc TEL)		89,5
	Análisis Tipo Hidrocarburo, %Vol.		
	Parafinas		26,6
	Cicloparafinas		45,9
	Aromáticos		27,5
Rendimientos, Etapa 2			
	C ₁ -C ₃ , % peso		0,81
20	iC ₄ /nC ₄ , % en vol.		6,35/2,03
	iC ₄ /nC ₅ , % en vol.		8,35/2,02
	C ₅ -235°F (113°C) % en vol.		27,63
	235-295°F (113-146°C) % en vol.		23,64
	295-510°F (146-266°C) % en vol.		41,97
Calidad de Producto			
25	C ₅ -235°F. RON [‡] (+ 3cc TEL)		92,0
	235-295°F. RON [‡] (+ 3cc TEL)		80,5
	Parafinas, % en vol.		37,6
	Cicloparafinas, % en vol.		60,6
	Aromáticos, % en vol.		1,8
	295-510°F (146-266°C)		
	Punto de Humo, mm.		30
	nº Luminométrico		81
30	Punto Congelación, °F.		-62 (-52°C)
	Aromáticos, % en vol.		5,7

‡ Research Octane Nº =



1969

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:





1 soporte.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de la primera etapa tiene una proporción en metal de tierras raras menor del 0,5% en peso.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la ceolita modificada del soporte del catalizador de la primera etapa tiene una proporción en metal alcalino menor del 0,5% en peso.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador en la segunda etapa incluye platino.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador en la segunda etapa incluye paladio.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el componente de craqueo del catalizador de la segunda etapa comprende sílice y alúmina.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición del soporte de craqueo del catalizador de la segunda etapa es la misma que la del catalizador de la primera etapa.

10. Un procedimiento según cualquiera de las rei-



1 vindicaciones anteriores, donde el metal noble está presente en el catalizador de la segunda etapa en una cantidad comprendida entre 0,2 y 5,0% en peso referido al compuesto catalizador total.

5

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las condiciones de hidrocrackeo en la primera etapa incluyen una temperatura de 600 a 850°F (316 a 454°C).

10

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las condiciones de hidrocrackeo en la segunda etapa incluye una temperatura comprendida entre 500 y 700°F (260 y 371°C).

15

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura en la primera etapa es mayor que la temperatura en la segunda etapa.

20

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aceite hidrocarburo cargado a la primera etapa tiene un residuo carbonoso Con radson de por lo menos 1%.

25

15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION SIMULTANEA DE COMBUSTIBLES DE MOTOR Y DE REACTORES".

30



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 23 de Junio de 1969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15