



368713

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 10</u>
SUBCLASE <u>G</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

Residencia: 135 East 42nd Street, NEW YORK,
NEW YORK 10017, Estados Unidos.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRO-
CONVERSION DE UN ACEITE HIDROCAR-
BURADO".

Prioridad: de la solicitud de patente estado-
unidense No. 739.647 del 25-6-68.



1 Esta invención se ocupa de la conversión de hidrocarburos. Más particularmente, se ocupa del hidrocrqueo de aceites hidrocarbурados pesados en productos más ligeros. En uno de sus aspectos más específicos, se ocupa
5 del hidrocrqueo de aceites hidrocarbурados utilizando un catalizador que comprende un metal del Grupo VIII en presencia de hidrógeno que contiene una pequeña cantidad de monóxido de carbono.

10 El hidrocrqueo de aceites petrolíferos ha sido conocido durante muchos años y se ha practicado, aunque sin demasiado éxito, desde hace varias décadas. Sin embargo, con el desarrollo de nuevos catalizadores y nuevas técnicas de trabajo, se ha mejorado hasta el punto que
15 ahora es un procedimiento bien establecido en la industria refinadora de petróleo. En el hidrocrqueo de aceites hidrocarbурados el material de carga se pone en contacto con un catalizador de hidrocrqueo a temperaturas y presiones elevadas en presencia de hidrógeno y así se convierte en productos más ligeros.

20 Los catalizadores convencionales de hidrocrqueo comprenden al menos dos componentes, un componente hidrogenante y un componente de craqueo, encontrándose ordinariamente el componente hidrogenante soportado sobre el componente de craqueo. El componente hidrogenante es frecuentemente un metal del Grupo VIII o un compuesto suyo, por
25 ejemplo, un metal noble tal como platino o paladio o un metal del grupo del hierro tal como níquel o cobalto. El metal del grupo del hierro puede utilizarse conjuntamente con un metal del Grupo VI tal como molibdeno o wolframio.
30 Cuando el componente hidrogenante comprende un metal noble,



UN 1960

1 está presente generalmente en una cantidad comprendida en-
tre aprox. 0,1 y 5% en peso del compuesto catalizador y
preferiblemente entre 0,5 y 2%. Cuando el componente hi-
drogenante comprende un metal del Grupo VIII está presen-
5 te generalmente en una cantidad comprendida entre 5 y 40%,
preferiblemente entre 8 y 30%. Catalizadores particular-
mente apropiados son aquéllos que contienen entre 0,6 y
0,9% en peso de paladio o 6% de níquel y 20% de wolframio.

10 El componente de craqueo del catalizador de hidro-
craqueo puede comprender catalizadores que generalmente se
utilizan en unidades catalíticas de craqueo. Tales catali-
zadores están compuestos de ordinario de una mezcla de óxi-
dos inorgánicos refractarios y amorfos tales como magnesia,
silice, alúmina, etc. Una mezcla que contiene del 70 al
15 80% de silice y del 20 al 30% de alúmina ha logrado una
considerable aceptación comercial. Mas recientemente se ha ob-
servado que las ceditas cristalinas tales como la ceolita Y
son soportes adecuados para el componente hidrogenante,
especialmente cuando hán sido sometidas a un tratamiento de
20 cambio iónico, para reducir el contenido en metal alcalino
de la ceolita. Como resultado de estos avances en la téc-
nica de la catálisis, quizás uno de los catalizadores de
hidrocraqueo más populares en el uso comercial actual com-
prende un metal noble, debido a su excelente actividad hi-
drogenante, apoyado en una ceolita con poco metal alcalino,
25 debido a su buena actividad de craqueo y también debido a
su resistencia al envenenamiento por amoníaco.

30 En los primeros días del hidrocraqueo comercial,
la capacidad de las unidades de hidrocraqueo era tan pe-



1 queña que las necesidades de hidrógeno del hidrocraqueador
podían satisfacerse suficientemente por la cantidad de hi-
drógeno subproducto producido en las unidades de reforma-
do catalítico presentes en la mayoría de las refineries.
5 Hoy en día, sin embargo, a causa de la capacidad incremen-
tada de hidrocrqueo en la mayoría de las refineries, sin un
aumento correspondiente en la capacidad de reformado cata-
lítico, ha habido una escasez de hidrógeno y se ha hecho
necesario aumentar el suministro disponible de hidrógeno
10 mediante la instalación de unidades generadoras de hi-
drógeno. Esta producción incrementada de hidrógeno ha sido
proporcionada por la gasificación de hidrocarburos en un
gas de síntesis compuesto en su mayor parte por monóxido
de carbono e hidrógeno, bien mediante la oxidación parcial
15 de hidrocarburos o bien mediante el reformado de hidrocar-
buros con vapor de agua. Convencionalmente el gas de sín-
tesis se hace pasar en presencia de vapor de agua en con-
tacto con un catalizador de conversión por desplazamiento
tal como óxido de hierro, lo que da por resultado la pro-
20 ducción de un gas compuesto en su mayor parte de hidróge-
no y dióxido de carbono. La proporción de dióxido de car-
bono se reduce a un nivel despreciable lavando por ejem-
plo con monoetanolamina acuosa para producir un gas que
contiene aprox. 96-98% de hidrógeno y alrededor de 2% de
25 CO, con cantidades menores de otras impurezas. Se ha visto
que es necesario, cuando el catalizador de hidrocrqueo es-
tá compuesto por un metal noble con soporte de ceolita Y con
poco sodio, someter el gas desplazado lavado a un trata-
miento tal como lavado con acetato amónico cuproso o solu-
30 ción de formiato amónico cuproso o por fraccionamiento a



1969

1 baja temperatura seguido de lavado con nitrógeno líquido
para quitar el CO residual hasta un nivel inferior a unos
50 ppm, preferiblemente inferior a 10 ppm, debido al efec-
to de envenenamiento del CO sobre el catalizador de hi-
5 drocraqueo. Este tratamiento para eliminar el CO residual
se agrega al coste de la producción del hidrógeno y es por
tanto inconveniente económicamente. Además, sucede a ve-
ces que el sistema de purificación del hidrógeno falla,
lo que origina la introducción en la zona de hidrocraqueo
10 de hidrógeno que contiene una proporción inconvenientemen-
te alta de CO. Si el fallo no se detecta en seguida y no
se corrige o se detiene la unidad, la situación se hace ex-
tremadamente grave ya que la operación prolongada con hidró-
geno que contiene cantidades excesivas de CO puede producir
15 el envenenamiento total del catalizador.

Es por tanto objeto de la presente invención lle-
var a cabo un procedimiento de hidrocraqueo en presen-
cia de un catalizador que no se envenene por utilizar hi-
drógeno que contenga pequeñas cantidades de CO. Otro ob-
20 jeto es proporcionar un procedimiento de hidrocraqueo que
pueda proseguir funcionando cuando falle el sistema de pu-
rificación del hidrógeno. Aún otro objeto de la invención
es facilitar un procedimiento de combinación de hidrocra-
queo-generación de gas de síntesis, en donde se prescinde
25 del paso de eliminación del CO. Otro objeto es producir una
nafta de alta calidad a través de un procedimiento de hi-
drocraqueo que se efectúe en presencia de CO. Estos y otros
objetos serán evidentes para los expertos en la técnica a par-
tir de la siguiente descripción.

30 De acuerdo con nuestra invención se facilita un



1 procedimiento para el hidrocrqueo de un aceite hidrocar-
burado que consiste en poner en contacto el aceite hidro-
carburado en presencia de hidrógeno utilizando un catali-
zador de hidrocrqueo que comprende un metal del grupo del
5 hierro bajo condiciones de hidrocrqueo, conteniendo dicho
hidrógeno como mínimo 50 ppm de CO.

Los hidrocarburos que puedan tratarse por nuestro pro-
cedimiento son gasoil de primera destilación, gasoil ----
de ciclo craqueado catalíticamente en estado líquido,
10 gasoil coquizado retardado, aceite de pizarra, aceite de
arenas bituminosas, residuo atmosférico, etc. El material
de carga puede someterse, o no, a un hidrotatamiento pre-
vio para transformar el azufre contenido en H_2S y el ni-
trógeno en NH_3 . Cuando se trata así la carga, el efluente
15 de la zona hidrotatante que depende del catalizador de hi-
drocrqueo puede someterse a un tratamiento para eliminar
el NH_3 o ser enviado directamente a la zona de hidrocrqueo
sin tratamiento intermedio. Si el catalizador es resisten-
te al hidrógeno, el tratamiento previo puede omitirse y
20 la carga puede enviarse directamente a la zona de hidrocr-
queo. Si el catalizador es sensible sólo al nitrógeno or-
gánico, la carga que contiene el nitrógeno debe someterse
a un hidrotatamiento previo enviando el efluente direc-
tamente a la zona de hidrocrqueo. Sin embargo, si el cata-
25 lizador es sensible al nitrógeno en cualquier forma, enton-
ces debe efectuarse una separación o tratamiento intermedio
para eliminar el nitrógeno entre las unidades de hidrotatamiento y de hidrocrqueo.

El hidrógeno usado en el procedimiento de nuestra
30 invención contiene por lo menos 50 ppm de CO y ventajosa-



1 mente no contiene más del 12 a 15% de CO aprox. Generalmen-
te se obtiene a partir de un gas de síntesis producido por
la gasificación de hidrocarburos mediante oxidación par-
cial o mediante reformado con vapor de agua para producir
5 un gas compuesto en su mayor parte de CO e hidrógeno, cuyo
gas se somete a continuación a una conversión por despla-
zamiento en presencia de por ej. un catalizador de óxido
de hierro, produciendo un gas compuesto principalmente de
hidrógeno y CO₂, siendo eliminado este último por lavado.
10 El procedimiento de nuestra invención se adapta particu-
larmente al uso de hidrógeno que contiene 1-15 por ciento
en volumen de CO.

Los catalizadores utilizados en nuestro procedi-
miento contienen dos componentes, un componente hidrogenan-
15 te y un componente de craqueo. El componente hidrogenante
comprende un metal del grupo del hierro, por ejemplo, ní-
quel o cobalto. A este respecto la expresión metal del gru-
po del hierro se destina a incluir no sólo la forma metá-
lica del metal, sino también sus compuestos tales como el
20 óxido o el sulfuro. El componente hidrogenante está presen-
te en una cantidad que varía más o menos entre el 5 y 40%
en peso del compuesto catalizador. Cuando se emplea un
metal del Grupo VI (incluyendo sus compuestos) en unión
del metal del grupo del hierro, este último está presente
25 preferiblemente en una cantidad comprendida entre 5 y 15%
aprox. y el primero está presente en una cantidad compren-
dida entre 10 y 30%. Un catalizador particularmente idóneo
es aquél donde el componente hidrogenante comprenda 6% de
níquel y 20% de wolframio en peso referido al compuesto
30 catalizador.



1963

1 El componente de craqueo puede comprender por lo
menos un óxido inorgánico amorfo que posea actividad de
craqueo, por ejemplo, sílice, alúmina, magnesia, circonia,
etc. que si es preciso ha sido tratado con un agente áci-
5 do tal como ácido fluorhídrico para darle actividad de cra-
queo. Una mezcla preferida de óxidos inorgánicos amorfos
contiene 60-90% de sílice y 10-40% de alúmina. Los catali-
zadores de hidrocraqueo que tienen este tipo de soporte son
sensibles al nitrógeno en cualquier forma y el hidrocar-
10 buro cargado a este catalizador debe someterse a un hidro-
tratamiento previo para transformar el hidrógeno presente en
amoníaco, el cual debe separarse antes de introducir la
carga en la zona de hidrocraqueo preferiblemente hasta una
concentración menor de 5 ppm de nitrógeno.

15 El hidrotatamiento puede efectuarse de un modo
bien conocido en el sector, por ejemplo, poniendo en con-
tacto la carga con un catalizador de molibdato de cobalto
y/o de níquel sobre un soporte de alúmina a una temperatu-
ra de unos 600-800°F (316-427°C), una presión de 500-3000
20 psig (35-211 kg/cm²), una velocidad espacial horaria de
líquido de 0,5-2 volúmenes de carga por volumen de catali-
zador por hora y un caudal de hidrógeno de 2000-10000
pies cúbicos standard por barril de carga (56,6-283 m³
por cada 159 litros de carga).

25 Alternativamente el componente de craqueo puede ser
una ceolita de bajo contenido en metal alcalino. Tales
ceolitas pueden prepararse sometiendo una ceolita cris-
talina que tenga orificios de poro uniformes de 6-15 uni-
dades Angstrom a cambio iónico con una solución de un
30 compuesto amónico. Luego se lava el material cambiado de



1 ion, se seca y se calcina a una temperatura suficiente para
expulsar el NH_3 produciendo una ceolita descationizada
de contenido reducido de metal alcalino, generalmente de
2-4% aprox. Los catalizadores de hidrocraqueo que tengan
5 la ceolita descationizada como componente de craqueo no son
afectados por el amoníaco en ningún grado apreciable, pero
son muy sensibles al nitrógeno orgánico, por lo que la
carga debe ser sometida a hidrotratamiento previo para
transformar el nitrógeno presente en amoníaco. Sin embar-
10 go, puesto que el catalizador no es sensible al amoníaco,
todo el efluente de la zona de hidrotratamiento puede en-
viarse directamente sin tratamiento intermedio para la se-
paración del amoníaco de la zona de hidrocraqueo.

Un componente de craqueo, particularmente preferido,
15 del catalizador comprende una ceolita cristalina modifica-
da y al menos un óxido inorgánico amorfo, estando presente
la ceolita modificada en una cantidad aproximada del 15 al
60% en peso referido al componente de craqueo. Oxidos in-
orgánicos amorfos apropiados son aquéllos que muestran ac-
20 tividad de craqueo tales como sílice, alúmina, magnesia,
circonia y berilia que si es necesario se han tratado con
un agente ácido tal como ácido fluorhídrico para darles ac-
tividad de craqueo. Una mezcla preferida de óxidos inorgá-
nicos amorfos comprende sílice-alúmina en una proporción que
25 oscila éntre 65-85% de sílice y 15-35% de alúmina.

La parte de ceolita modificada del componente de
craqueo tiene orificios de poro uniformes de 6-15 unida-
des Angstrom, tiene una relación sílice-alúmina de por lo
menos 2,5, por ejemplo 3-10, y tiene un contenido reducido
30 de metal alcalino. La ceolita modificada se prepara some-



1 tiendo una ceolita sintética, preferiblemente ceolita Y,
a cambio iónico por contacto de la ceolita varias veces con
soluciones recién preparadas de un compuesto amónico a tem-
peraturas que varían por ejemplo aproximadamente entre
5 100 y 250°F (38 y 121°C) hasta que aparentemente el cambio
iónico está prácticamente completo. La ceolita cambiada de
ion se lava a continuación para eliminar el metal alcalino
solubilizado y se seca a una temperatura suficientemente
alta para expulsar el amoníaco. Este tratamiento pasa a la
10 ceolita a la forma hidrógeno y reduce la proporción en me-
tal alcalino a 2-4% en peso, aprox. Después se calcina la
ceolita cambiada de ion a una temperatura de unos 1000°F
(358°C) durante varias horas. Una vez enfriada, la ceoli-
ta calcinada cambiada de ion se somete a otro cambio ióni-
co por contacto varias veces con soluciones recién prepa-
15 radas de un compuesto amónico y de nuevo se lava y se seca.
Este tratamiento origina una reducción adicional en el por-
centaje del metal alcalino de la ceolita a menos del 1%,
generalmente al 0,5% aprox. o menos. Se verá que aunque
20 se haya efectuado ya un cambio iónico total, sin embargo
tras la primera calcinación, es posible realizar otro
cambio iónico separándose iones adicionales de metal alca-
lino no separables en el cambio iónico inicial. La calci-
nación a p.ej. 1000-1500°F (538-816°C) puede llevarse a
25 efecto aquí o bien aplazar la calcinación hasta después
de incorporar el óxido inorgánico e impregnar con el compo-
nente hidrogenante, siendo entonces cuando debe calcinar-
se el compuesto. Bien se aplace o se repita la calcina-
ción, la calcinación final no debe sobrepasar una tempe-
30 ratura de 1200°F (650°C).

24 JUN



1 Los catalizadores de hidrocraqueo que contienen un
componente hidrogenante soportado sobre un componente de cra-
queo compuesto al menos de un óxido inorgánico amorfo y la
ceolita modificada, cambiada dos veces de ion y calcinada
5 dos veces, tienen superior actividad de hidrocraqueo y ade-
más son más resistentes a la desactivación cuando se les
ponen en contacto con compuestos nitrogenados y productos
aromáticos policíclicos. En consecuencia, los aceites hidro-
carbúrados que contienen 20-50 ppm de nitrógeno cargados a
10 tales catalizadores no necesitan ser sometidos a hidrotre-
tamiento previo. En realidad, tales catalizadores no se en-
venenan materialmente con materiales de carga que contengan
100 ppm , 500 ppm o incluso concentraciones mayores de ni-
trógeno. Los catalizadores muestran también buena estabi-
15 lidad ante el vapor de agua. Los catalizadores de hidrocra-
queo deben también estar prácticamente exentos de metales
de tierras raras y deben tener una proporción en metal de
tierras raras inferior al 0,5% en peso, preferiblemente
inferior al 0,2% en peso. Se ha encontrado que aunque a
20 los metales de tierras raras se les atribuye que aumentan
las características de actividad y estabilidad de los ca-
talizadores de craqueo, su presencia no es deseable en un
catalizador de hidrocraqueo.

 Las temperaturas dentro de la zona de hidrocraqueo
25 deben oscilar entre unos 600 y 850°F (316 y 454°C), siendo
un intervalo preferido de temperatura 650 a 775°F (343 a
413°C). La presión mínima debe ser de unas 500 psig
(35 kg/cm²), obteniéndose buenos resultados dentro
del intervalo de 1000 a 3000 psig (70 a 211 kg/cm²). Pue-
30 den utilizarse velocidades espaciales horarias de líquido



1 de 0,1-10 volúmenes de aceite por volumen de catalizador
 por hora, aunque se prefieren velocidades espaciales de
 0,5 a 2. El hidrógeno debe introducirse en la zona de
 5 hidrocraqueo a una velocidad de 1000 pies cúbicos stan-
 dard (2,83 m³) por barril de carga de aceite (159 litros),
 siendo un límite superior práctico 20.000 SCFB (566,3 m³
 por 159 litros). Ventajosamente, la velocidad se mantie-
 ne entre 3000 y 10.000 SCFB (84,9 m³ y 283,2 m³ por 159
 litros de carga de aceite).

10 El ejemplo siguiente se presenta para fines ilus-
 trativos exclusivamente y no debe ser interpretado como
 limitativo de la invención en ningún aspecto.

EJEMPLO

15 En este ejemplo un gasoil de ciclo que posee las
 siguientes características es alimentado directamente a
 la zona de hidrocraqueo.

TABLA I

	Gama de destilación, °F	
	IBP-10%	450-576 (232-302°C)
20	20-30%	596-612 (312-323°C)
	40-50%	622-636 (328-335°C)
	60-70%	646-658 (341-647°C)
	80-90%	672-694 (356-368°C)
	95-EP	718-752 (380-400°C)
25	Azufre, % en peso	0,38
	Nitrógeno, ppm	73

30 El catalizador contiene 6% de níquel y 15% de wol-
 francio soportado sobre una base que contiene 22% de ceolita
 (calcificada dos veces, cambiada de ion dos veces), 58% de
 sílice y 20% de alúmina y tiene una proporción en metal



1 de tierras raras menor al 0,1%. Antes de utilizarlo se
 pasa a forma de sulfuro. Las condiciones de reacción se
 mantienen constantes, siendo variada sólo la temperatura
 para obtener una transformación del 50% a 400°F (204°C)
 5 y material más ligero. A continuación se tabulan los da-
 tos de operación y rendimiento.

TABLA II

	Temperatura °F	707	709	728	716
		375°C	376°C	387°C	380°C
10	CO en hidrógeno, % en vol.	0	5	10	0
	Horas totales en funcionamiento	1229	1335	1555	1660
	Horas a nivel CO	597	54	120	90
	Velocidad espacial v/v/hr	0,64	0,61	0,60	0,65
15	Presión, psig (kg/cm ²)	1500 (105)	1500 (105)	1500 (105)	1500 (105)
	Hidrógeno, SCFB (m ³ /l. carga)	6024	6000	6176	6000
	Peso específico Producto, °API	49,0	49,9	47,0	54,4
20	IPP-215°F(102°C)				
	RON [‡] + 3cc TEL	95,6	94,5	95,4	94,5
	215-400°F(102-204°C)				
	RON [‡] + 3cc TEL	86,3	86,5	91,1	85,8
	Parafinas,% vol.	28,7	28,9	24,9	33,5
25	Cicloparafinas, % vol.	50,1	48,7	46,7	48,2
	Aromáticos,% vol.	21,1	22,4	28,2	18,3

‡ Research Octane Number

30 Se observará por lo anterior que después de la esta-
 bilización al cabo de más de 100 horas de operación,



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la hidroconversión de un aceite hidrocarburado que consiste en poner en contacto un aceite hidrocarburado en presencia de hidrógeno bajo condiciones de hidrocraqueo con un catalizador de hidrocraqueo que comprende un metal del grupo del hierro como componente hidrogenante, conteniendo dicho hidrógeno por lo menos 50 ppm de CO.

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el hidrógeno contiene entre 1 y 15% de CO.

15

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, donde el hidrógeno contiene entre 1 y 10% de CO, aproximadamente.

20

4.- Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el metal del grupo del hierro es níquel.

25

5. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el catalizador de hidrocraqueo comprende un componente de craqueo que comprende a su vez por lo menos un óxido inorgánico amorfo.

30

6. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, donde el catalizador de hidrocraqueo comprende un componente de craqueo que comprende a su vez una ceolita cristalina que tiene una proporción en metal alcalino no mayor del 4%.



1 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, don
de la ceolita es una ceolita Y modificada preparada median
te una sucesión alterna de por lo menos dos cambios ióni-
cos y dos calcinaciones.

5 8. Un procedimiento según cualquier reivindicación
anterior, donde el componente hidrogenante comprende níquel
y wolframio.

10 9. Un procedimiento según cualquier reivindicación
anterior, donde el componente hidrogenante constituye del
5 al 40% del catalizador de hidrocraqueo.

15 10. Un procedimiento según cualquier reivindica-
ción anterior, que consiste en gasificar un material hidro-
carbonoso para producir un gas de síntesis compuesto prin-
cipalmente de hidrógeno y CO, en someter dicho gas de sín-
tesis a conversión por desplazamiento para producir un gas
20 compuesto principalmente de hidrógeno y CO₂, en lavar di-
cho gas desplazado para separar prácticamente todo el CO₂
y en poner en contacto el aceite hidrocarburado con el gas
desplazado lavado, conteniendo dicho gas desplazado lava-
do por lo menos 50 ppm de CO.

25 11. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROCONVERSION DE UN ACEITE HI
DROCARBURADO".

30



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

Madrid, 24 de junio de 1969

5

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30