

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 291**

51 Int. Cl.:
C10G 47/16 (2006.01)
C10G 47/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04739859 .9**
96 Fecha de presentación: **14.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1651738**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE CONVERSIÓN DE HIDROCARBUROS Y CATALIZADOR.**

30 Prioridad:
26.06.2003 DK 200300960

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2012

73 Titular/es:
HALDOR TOPSOE A/S
Nymöllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:
HANSEN, Jens, A.;
BLOM, Niels Jorgen;
BYBERG, Birgitte, R. y
WARD, John, W.

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 291 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de conversión de hidrocarburos y catalizador

5 CAMPO TÉCNICO

Esta invención se refiere al refinado de hidrocarburos del petróleo para formar productos de mayor utilidad y mayor valor en comparación con el material de alimentación.

10 La conversión de hidrocarburos en productos útiles ha sido puesta en práctica durante muchos años utilizando materiales catalíticos. En los últimos años se ha encontrado que el uso de catalizadores que contienen materiales de zeolita es, en muchos casos, superior a los catalizadores que contienen materiales de óxidos inorgánicos amorfos tales como alúmina, sílice-alúmina y similares. Se ha encontrado que muchos materiales zeolíticos son útiles como catalizadores, pero, dependiendo del proceso específico, se ha encontrado que son particularmente ventajosas zeolitas tales como Y, X, omega, ZSM-5, beta y L.

Esta invención se refiere a composiciones catalíticas útiles para las reacciones de hidrocrqueo de hidrocarburos. La invención se refiere, además de ello, al uso de composiciones catalíticas que comprenden específicamente zeolitas beta modificadas y zeolitas Y modificadas, que proporcionan un comportamiento reforzado en las reacciones de conversión de hidrocarburos, especialmente en la conversión de material de alimentación hidrocarbonado en destilados medios.

Los refinadores de petróleo producen frecuentemente productos deseables tales como gasolina y destilados medios mediante hidrocrqueo catalítico de hidrocarburos de elevado punto de ebullición para dar hidrocarburos producto de un peso molecular medio y un punto de ebullición menores. El hidrocrqueo se consigue generalmente poniendo en contacto, en un recipiente reactor apropiado, un gasóleo u otro material de alimentación hidrocarbonado con un catalizador de hidrocrqueo adecuado bajo condiciones apropiadas, que incluyen una temperatura elevada y una presión elevada y la presencia de hidrógeno, de modo que se obtiene un producto hidrocarbonado que contiene una porción sustancial de un producto deseado con un punto de ebullición en un intervalo especificado tal como, por ejemplo, una gasolina que hierve en el intervalo de 85°C a 215°C o un destilado medio que hierve en el intervalo de 150°C a 425°C.

Habitualmente, el hidrocrqueo se pone en práctica en un solo recipiente de reacción o en varios en serie utilizando un único catalizador. En un escenario de este tipo, el catalizador no solamente hidrocrquea el material de alimentación hidrocarbonado, sino que simultánea o secuencialmente convierte a los compuestos con contenido en nitrógeno orgánico y azufre orgánico en amoníaco y sulfuro de hidrógeno. También puede tener lugar simultáneamente una cierta isomerización de parafinas normales o próximas a las normales.

El hidrocrqueo también se puede realizar en unión con un hidrotratamiento, habitualmente por un método al que se alude como "operación integral". En este proceso, el material de alimentación hidrocarbonado, habitualmente un gasóleo con contenido en una proporción sustancial de componentes que hierven por encima de un punto final deseado tal como, por ejemplo, 215°C en el caso de determinadas gasolinas, se introduce en una zona de hidrotratamiento catalítica, en donde en presencia de un catalizador adecuado tal como una zeolita o un catalizador en partículas y exento de tamices que comprende un componente de metal del Grupo VIII y un componente de metal del Grupo VIB sobre un soporte de catalizador de óxido refractario, poroso e inorgánico, la mayoría de las veces constituido por alúmina y bajo condiciones adecuadas que incluyen una temperatura elevada (p. ej. 250°C a 540°C) y una presión elevada (p. ej. 0,7 a 35 MPa) y con hidrógeno como reaccionante, los componentes de nitrógeno orgánico y los componentes de azufre orgánico contenidos en el material de alimentación se convierten en amoníaco y sulfuro de hidrógeno, respectivamente. Subsiguientemente, todo el efluente separado de la zona de hidrotratamiento se trata en una zona de hidrocrqueo mantenida bajo condiciones adecuadas de temperatura, presión y presión parcial de hidrógeno elevadas y que contiene un catalizador de hidrocrqueo adecuado, de modo que se obtiene una conversión sustancial de componentes de alimentación de elevado punto de ebullición en componentes productos que hierven por debajo del punto final deseado. Habitualmente, las zonas de hidrotratamiento e hidrocrqueo en la operación integral se mantienen en recipientes de reactor separados, pero en ciertas ocasiones puede ser ventajoso emplear un único recipiente de reactor de flujo descendente que contenga un lecho superior de partículas de catalizador de hidrotratamiento y un lecho inferior en partículas de hidrocrqueo. Ejemplos de una operación integral se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. N°s 3.132.087; 3.159.564; 3.655.551; y 4.040.944.

60 Cuando se utilizan dos catalizadores en dos recipientes separados, es a menudo deseable fraccionar (o separar) los productos del primer reactor (hidrotratamiento) con el fin de separar el amoníaco, sulfuro de hidrógeno e

hidrocarburos gaseosos ligeros producidos de la alimentación al reactor de hidrocrqueo. Una separación de este tipo también se puede realizar cuando se utilizan dos catalizadores similares.

5 En algunos procesos de refino de operación integral y, especialmente, los diseñados para producir gasolina a partir de los gasóleos más pesados, una proporción relativamente elevada de los hidrocarburos producto obtenidos a partir de la operación integral tendrán un punto de ebullición por encima del punto final deseado. Por ejemplo, en la producción de un producto de gasolina que hierve en el intervalo de C₄ a 215°C a partir de un gasóleo que hierve por completo por encima de 300°C, puede ser a menudo el caso de que una cantidad tan elevada como 30 a 60 por ciento en volumen de los productos obtenidos de la operación integral hiervan por encima de 215°C. Para convertir estos componentes de elevado punto de ebullición en componentes hidrocarbonados que hiervan por debajo de 10 215°C, el refinador de petróleo separa los componentes de elevado punto de ebullición de más de 215°C de los otros productos obtenidos en la operación integral, habitualmente después de separar primero el amoníaco mediante una operación de lavado con agua, un gas de reciclaje con contenido en hidrógeno mediante separación a alta presión y un gas C₁ a C₃ de baja BTU (unidades térmicas británicas) con contenido en H₂S mediante separación a baja 15 presión. Esta fracción del fondo que hierve a más de 215°C se somete entonces a una hidrocrqueo adicional mediante el reciclaje al reactor de hidrocrqueo en una operación de una sola etapa o mediante la introducción en una segunda zona de hidrocrqueo en donde tiene lugar todavía una mayor conversión en el producto de C₄ a 215°C deseado.

20 En el proceso de dos etapas que antecede, las dos zonas de reacción de hidrocrqueo contienen a menudo catalizadores de hidrocrqueo de la misma composición. Un catalizador adecuado para un uso de este tipo se describe como Catalizador A en el Ejemplo 16 de las patentes de EE.UU. n°s 3.897.327 y 3.929.672, catalizador que está constituido por un componente de hidrocrqueo de zeolita Y intercambiado con paladio y estabilizado con vapor de agua. Sin embargo, a pesar de que los catalizadores utilizados en las dos zonas de reacción de hidrocrqueo 25 pueden tener la misma composición y las mismas propiedades catalíticas, las condiciones de hidrocrqueo requeridas en la segunda zona de reacción de hidrocrqueo son menos rigurosas que las que requeridas en la primera. La razón de ello es que el amoníaco no está presente en la segunda zona de reacción de hidrocrqueo (debido al lavado con agua), mientras que en la primera zona de hidrocrqueo está presente una cantidad importante de amoníaco. Para explicar la diferencia en las condiciones operativas, se piensa que el amoníaco neutraliza o interfiere de otra manera con la acidez de la zeolita en el catalizador de la primera zona de reacción, obligando con 30 ello al refinador a emplear condiciones relativamente rigurosas para la operación tales como, por ejemplo, una temperatura elevada. Por otra parte, en la atmósfera deficiente en amoníaco de la segunda zona de reacción de hidrocrqueo se pueden obtener elevadas conversiones en el producto deseado bajo condiciones relativamente moderadas, a menudo con una temperatura de trabajo de aproximadamente 50°C a 110°C menor que la requerida 35 en la primera zona de reacción de hidrocrqueo.

Una descripción ulterior de las operaciones de hidrocrqueo de dos etapas se puede encontrar en las patentes de EE.UU. n°s 4.429.053 y 4.857.169, patentes que proporcionan diagramas de flujo del proceso para procesos de hidrocrqueo de dos etapas típicos.

40 A pesar de que existen varios tipos de catalizadores de hidrocrqueo comerciales que pueden utilizarse eficazmente en el hidrocrqueo de una sola etapa o en la primera, segunda o en las dos etapas del proceso de hidrocrqueo de dos etapas arriba comentado, siempre existe una demanda de nuevos catalizadores con una actividad, selectividad y estabilidad globales superiores para producir gasolina y/o destilados medios a través del hidrocrqueo.

45 La solicitud de patente WO n° 92/16293 describe un proceso de hidrocrqueo para la producción de, particularmente, gasolina y un combustible para reactores. Un catalizador que comprende zeolita beta y zeolita Y con un tamaño de celdillas unitario superior a 24,40 Å y, preferiblemente, 15% en peso de cada una de las zeolitas, se utiliza en combinación con uno o más componentes de hidrogenación. Sin embargo, este catalizador no es adecuado para uso 50 en la preparación de destilados medios con un bajo contenido en componentes aromáticos y sería de esperar que condujera a un producto de baja calidad.

La presente invención está dirigida a procesos de conversión de hidrocarburos que emplean catalizadores que comprenden uno o más componentes de hidrogenación sobre un soporte de catalizador que comprende zeolita beta 55 modificada y zeolita Y modificada.

SUMARIO DE LA INVENCION

60 La presente invención proporciona una composición para uso en el hidrocrqueo de un material de alimentación hidrocarbonado para formar un destilado medio según se describe en la reivindicación 1. La composición es un catalizador que comprende un soporte de catalizador que comprende una zeolita beta modificada y una zeolita Y

modificada. En la composición también pueden estar presentes uno o más óxidos refractarios inorgánicos, amorfos, tales como alúmina, sílice-alúmina u otros óxidos inorgánicos. Para fines de hidrocrqueo, el catalizador requiere un componente de hidrogenación tal como uno o más componentes de los metales del Grupo VIB y/o del Grupo VIII, siendo los componentes de hidrogenación generalmente dispersados en el material de soporte del catalizador
5 constituido por la zeolita beta modificada, zeolita Y modificada y óxidos amorfos.

Los catalizadores se caracterizan específicamente por tener un soporte de catalizador que comprende una zeolita beta modificada y una zeolita Y modificada, teniendo la zeolita Y un tamaño de celdillas unitario inferior a 24,40 Å y poseyendo ambas actividad para fomentar las reacciones de craqueo.

Se ha encontrado que los catalizadores son más activos y más eficaces para producir componentes aromáticos inferiores en los productos de destilado medio que los de la técnica anterior. Los productos de destilado medio al utilizar catalizadores de este tipo también tienen temperaturas de fluidez críticas bajas.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención está particularmente dirigida a procesos de hidrocrqueo que emplean catalizadores que comprenden un componente de hidrogenación sobre un soporte que comprende una zeolita beta y una zeolita Y, teniendo la zeolita Y un tamaño de celdillas unitario por debajo de 24,40 Å.

Los catalizadores de hidrocrqueo de la invención producen inesperadamente un producto con menor contenido en componentes aromáticos que un catalizador que comprende una media calculada de los dos componentes. Formas preferidas de la zeolita son aquellas que han sido intercambiadas para separar iones alcalinos hasta un nivel bajo y que, más preferiblemente, han sido tratadas hidrotérmicamente y, todavía de manera más preferida, han sido lavadas con ácidos o han sido tratadas de otro modo con el fin de aumentar la relación de sílice a alúmina.

Los catalizadores de la invención han demostrado ser más activos y, al mismo tiempo, producen componentes aromáticos inferiores en el producto destilado medio que la técnica anterior. Los productos de utilizar catalizadores de este tipo tienen también una baja temperatura de fluidez crítica.

La zeolita beta es una zeolita cristalina, cuya composición y análisis de difracción de rayos X de polvos se describen en la patente de EE.UU. re-expedida nº 28341. Esta zeolita beta es una zeolita de grandes poros con una relación molar de sílice a alúmina de 25-30 y un índice de restricción inferior a 2, preferiblemente entre 0,6 y 1,0. La preparación de zeolita beta ha sido descrita en la patente de EE.UU. re-expedida nº 28341. La preparación convencional de zeolita beta con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25-30 se ha descrito en la 2ª edición revisada de "Verified Syntheses of Zeolitic Materials" por H. Robson (compilador) y K. P. Lillerud (XRD Patterns), Elsevier 2001. La zeolita beta se puede obtener comercialmente de compañías tales como Tosoh Corporation, Japón; Zeolyst International, Holanda; o Süd-Chemie AG, Alemania.

Tal como se prepara inicialmente, la zeolita beta se encuentra habitualmente en la forma de metal alcalino y contiene un agente orientador de la estructura orgánico. En esta forma, la zeolita tiene, en todo caso, una actividad catalítica baja para fomentar reacciones de conversión catalizadas por ácidos, p. ej. reacciones de craqueo. Por consiguiente, la zeolita se convierte generalmente en formas más activas mediante calcinación para descomponer y expulsar el agente orientador de la estructura, seguido del intercambio de base con cationes de amonio para reducir en esencia finalmente el contenido en metales alcalinos, seguido de otra calcinación para convertir la zeolita intercambiada con amonio en la forma hidrógeno. Para zeolita beta inicialmente preparada en la forma sódica, el contenido en sodio preferido tras la conversión en una forma activa se encuentra por debajo de 1,0 por ciento en peso anhidro, preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,5 por ciento en peso anhidro, calculado como Na_2O .

Publicaciones que comentan adicionalmente las propiedades de zeolita beta incluyen las patentes de EE.UU. nºs 3.308.069; 3.923.641; 4.676.887; 4.812.223; 4.486.296; 4.601.993 y 4.612.108. Las zeolitas beta tienen una relación de sílice-alúmina de al menos 25, más preferiblemente de al menos 100 y, lo más preferiblemente, de al menos 250.

Como se ha mencionado previamente, otro componente de la mezcla de catalizadores de esta invención es una zeolita tal como zeolita Y, zeolita Y ultra-estable u otra faujasita natural o sintética. Tal como se prepara inicialmente, la zeolita Y se encuentra habitualmente en la forma de metal alcalino con una relación molar de sílice a alúmina de aproximadamente 5.

Las zeolitas Y utilizadas en la presente invención tienen habitualmente los cationes originales asociados con las mismas reemplazados por una amplia diversidad de otros cationes de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica. Cationes de reemplazo típicos incluirían cationes hidrógeno, amonio y de metales, incluidas mezclas de los

mismos. De los cationes de reemplazo se da particular preferencia a cationes amonio e hidrógeno.

Técnicas de intercambio de iones típicas serían poner en contacto la zeolita particular con una disolución de una sal del catión o cationes de reemplazo deseados. A pesar de que se puede emplear una amplia diversidad de sales, se da particular preferencia a cloruros, nitratos y sulfatos.

Una zeolita que se puede utilizar es la zeolita Y ultra-estable. Las zeolitas ultra-estables descritas en esta memoria son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se describen en las páginas 507-522 y en las páginas 527 y 528 del libro Zeolite Molecular Sieves por Donald W. Breck, John Wiley & Sons, Inc. 1974 y se ejemplifican en las patentes de EE.UU. n°s 3.293.192 y 3.449.070. Estas zeolitas ultra-estables, de bajo contenido en sosa, están comercialmente disponibles de W. R. Grace & Company, Zeolyst Inc., Tosoh Inc., entre otros. Ahora hay disponibles muchas otras zeolitas, obtenidas al modificar el tratamiento hidrotérmico y el intercambio de iones de zeolitas Y. Materiales de este tipo están previstos como componentes potenciales del catalizador.

Puede ser deseable incorporar las zeolitas en un material resistente a las temperaturas y otras condiciones empleadas en el proceso. Materiales de la matriz de este tipo incluyen sustancias sintéticas y que se producen de forma natural tales como materiales inorgánicos, p. ej. arcilla, sílice y óxidos de metales. Estos últimos pueden producirse de forma natural o en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos de metales. Arcillas que se producen de forma natural se pueden componer con las zeolitas que incluyen aquellas de las familias de la montmorillonita y caolín. Las arcillas se pueden utilizar en estado bruto tal como se obtienen originalmente de la mina o se someten inicialmente a calcinación, tratamiento con ácidos o modificación química.

La zeolita Y de la invención debería tener una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de al menos 15.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que catalizadores que contienen un componente de hidrogenación de metal, una zeolita beta modificada y una zeolita Y modificada, teniendo la zeolita Y un tamaño de celdillas unitario por debajo de 24,40 Å, son significativamente más activos y selectivos para la producción de destilado medio que las zeolitas Y equiparables que, durante muchos años, han formado y siguen formando el componente de elección en muchos catalizadores de hidrocrqueo. El catalizador que contiene las zeolitas mixtas produce simultáneamente un destilado que contiene menos componentes aromáticos que el catalizador de zeolita beta. Las composiciones también se pueden utilizar para producir destilados con propiedades de la temperatura de fluidez crítica superiores.

A lo largo de varios años se ha informado sobre el uso de zeolita beta en catalizadores de hidrocrqueo, a pesar de que parece que, en todo caso, es de baja explotación comercial.

La patente de EE.UU. n° 3.923.641, expedida a Morrison, describe el hidrocrqueo de nafta de más de C5 en hidrocarburos C₄ utilizando zeolita beta.

La patente de EE.UU. n° 5.128.024, expedida a La Pierre et al., describe el uso de zeolita beta que contiene catalizadores con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de hasta 280:1 para el hidrocrqueo y la desparafinación simultáneos.

La patente de EE.UU. n° 5.284.573, expedida a La Pierre et al., describe el uso de zeolita beta que contiene catalizadores con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de hasta 500:1 para el hidrotatamiento y la desparafinación.

La patente de EE.UU. n° 4.612.108, expedida a Angevine et al., describe el hidrocrqueo con zeolita beta dirigido a la producción de destilados medios. La descripción ilustra una mejora al utilizar un lecho estratificado, en el que la concentración de zeolita beta en el catalizador aumenta con la profundidad del lecho.

La patente de EE.UU. n° 5.980.859, expedida a Gajda et al., describe la modificación de zeolita beta mediante tratamiento con vapor de agua y extracción con nitrato de amonio mediante intercambio de iones. La zeolita modificada se caracterizó por espectroscopía infrarroja. Las descripciones sugieren usos para el craqueo catalítico, hidrocrqueo, isomerización, transalquilación y alquilación, a pesar de que el uso está específicamente dirigido a la alquilación de benceno. No se hace referencia alguna a la producción de destilado medio, particularmente destilado medio con bajo contenido en componentes aromáticos mediante hidrocrqueo.

El uso de zeolita Y en catalizadores de hidrocrqueo ha sido el compuesto zeolítico preferido en muchos catalizadores de hidrocrqueo comerciales.

La patente de EE.UU. n° 4.401.556, expedida a Bezman, describe el uso de zeolita Y que contiene catalizador para el hidrocrqueo, en el que la zeolita Y ha sido modificada mediante intercambio de iones y tratamiento hidrotérmico.

El destilado medio es el producto deseado principal. Esta patente es ejemplar de muchas patentes que describen zeolita Y modificada.

5 La patente de EE.UU. n° 4.894.142, expedida a Steigleder, describe zeolita Y hidrotérmicamente modificada para el hidrocrqueo. La selectividad para productos de destilado medio se ve influenciada por el control de la acidez de la zeolita modificada.

10 La patente de EE.UU. n° 4.820.402, expedida a Partridge et al., describe el uso de zeolita beta para el hidrocrqueo con una relación de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de hasta 200 para producir productos de destilado de alto punto de ebullición. Los datos ilustran un cambio continuo en la selectividad del destilado con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ para un intervalo de zeolitas tales como Y, X, beta y ZSM-20, con relaciones de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3 a 300. La patente de EE.UU. n° 3.758.402, expedida a Oleck et al., describe un procedimiento para el hidrocrqueo utilizando una mezcla de catalizadores que comprende una zeolita de poros grandes tal como una zeolita X o Y y una zeolita de poros pequeños del tipo ZSM-5. La patente de EE.UU. n° 4.486.296, expedida a Oleck, describe un catalizador y proceso de hidrocrqueo y desparafinación que comprende zeolita beta y zeolitas Y tales como zeolitas X e Y intercambiadas con tierras raras, Y ultra-estable, la forma ácida de zeolita Y u otras zeolitas faujasita naturales o sintéticas. El proceso permite que materiales de alimentación pesados tales como gasóleos que hierven por encima de 650°F (343°C) sean convertidos en productos de destilado que hierven por debajo de 650°F. El uso de la composición de catalizador de la invención resulta en una actividad de hidrocrqueo mucho mayor, en una actividad de desparafinación aproximadamente igual o superior, aproximadamente la misma selectividad de destilado a una elevada conversión (70%) en comparación con catalizadores similares que contienen solamente zeolita beta.

20 La patente de EE.UU. 4.757.041, expedida a Oleck et al., describe una composición de catalizadores para la hidrodesparafinación y el hidrocrqueo de una fracción hidrocarbonada que comprende una mezcla de una o más zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en zeolitas X e Y y otras zeolitas naturales o sintéticas y zeolita beta.

25 El documento US 2002/0094931 describe un catalizador de hidrocrqueo de barril medio para la preparación de destilados medios con un elevado rendimiento y una elevada actividad. Se reduce el punto de solidificación del destilado diesel. El catalizador se basa en zeolita Y y zeolita beta, teniendo la zeolita Y un tamaño de celdillas unitario de 24,25 a 24,45 Angstrom, y teniendo la zeolita beta una relación molar de sílice-alúmina de 85-153, entre otras propiedades.

30 El documento WO 97/20016 describe una composición de catalizador basada en zeolita beta con una relación molar de sílice a alúmina de, especialmente, 100 a 150 que se encuentra en forma de cristales de un tamaño menor que 100 nm, y una zeolita Y de un tamaño de celdillas unitario menor que 24,40 Angstrom. La composición incluye también arcillas y se denomina un catalizador compuesto. El catalizador se utiliza en un proceso para convertir un material de alimentación hidrocarbonáceo en materiales de menor punto de ebullición tales como destilados medios con un flujo en frío y propiedades de combustión mejorados.

35 La patente de EE.UU. n° 5.350.501, expedida a Ward, describe un proceso para el hidrocrqueo de un material de alimentación hidrocarbonado en una atmósfera que no contiene más de 200 ppmv de amoníaco con un catalizador que comprende zeolita beta y 15-50% en peso de una zeolita Y con un tamaño de celdillas unitario entre 24,20 y 24,35 Angstrom, y una capacidad de sorción de vapor de agua de 25°C y un valor p/p₀ menor que aproximadamente 10% en peso. La composición es útil para producir gasolina o productos de destilado medio, especialmente gasolina.

40 Las patentes de EE.UU. n°s 5.447.623 y 5.536.687, expedidas a Ward, describen procesos, catalizadores y una composición de materia que comprende zeolita beta y una zeolita Y con un tamaño de celdillas unitario menor que aproximadamente 24,40 Angstrom. Se describe, además, un catalizador de hidrocrqueo adecuado para producir gasolina y un combustible para turbinas, preferiblemente en presencia de amoníaco.

45 La patente de EE.UU. n° 6.133.186, expedida a Gosselink et al., describe un procedimiento para la preparación de una composición de catalizadores que comprende una zeolita beta con una relación de sílice-alúmina mayor que 120, y un segundo componente seleccionado de un tamiz molecular cristalino con poros con un diámetro mayor que 0,6 nm y/o una arcilla, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

50 (i) Preparar una mezcla que comprende el primer componente de craqueo y el segundo componente de craqueo, estando el primer componente de craqueo en forma de un sol;
 (ii) extrudir la mezcla para formar productos extrudidos de catalizador, y
 (iii) calcinar los productos extrudidos.

55 Se describe la conversión de materiales de alimentación hidrocarbonados en relación con las composiciones anteriores.

La patente de EE.UU. n° 5.853.566, expedida a Kraushaar-Czametzk, describe un catalizador que comprende una zeolita beta con una relación de sílice-alúmina de al menos 50, que se encuentra en la forma de (i) cristales con tamaños en el intervalo de 20-95 nm, un segundo componente de craqueo con poros con diámetros mayores que 0,6 nm, (ii) silicatos de alúmina mesoporosos de cristalitas con poros con diámetros de al menos 1,3 nm y (iii) arcillas y al menos un componente de hidrogenación. Se establece que el catalizador es útil para convertir materiales de alimentación hidrocarbonáceos en materiales de menor punto de ebullición.

La patente de EE.UU. n° 6.399.845, expedida a Raulo et al., describe la producción de un destilado medio, adecuado como un combustible diesel, con propiedades de baja temperatura mejoradas y un bajo contenido en compuestos aromáticos a partir de una alimentación hidrocarbonada como material de partida, que comprende poner en contacto dicho material de alimentación en una sola etapa de reacción en presencia de hidrógeno y de una temperatura y presión elevadas, con un catalizador bifuncional, que comprende:

- (a) un componente de metal hidrogenante que consiste en un metal hidrogenante,
- (b) un tamiz molecular, y
- (c) un soporte para la separación simultánea de componentes aromáticos y la isomerización de parafinas.

La descripción se limita a una composición que comprende un tamiz molecular con un tamaño medio de poros que excluye zeolitas Y, y también queda limitado a un solo componente de hidrogenación, que se prefiere sea un metal noble.

El hidrocarburo de partida es un destilado medio con un punto de ebullición en el intervalo de 150°C a 400°C. Los catalizadores adecuados se describen como cualquier catalizador comercial para la separación de ceras. El nivel de metal de hidrogenación especificado se encuentra en el intervalo de 0,01 a 10% en peso. Una zeolita beta con una relación de Si/Al de 11 a 13 demostró isomerizar un ácido graso de taloil. La actividad de isomerización del catalizador beta era mucho menor que la de un catalizador SAPO 11 equiparable. No se reseña mención alguna de catalizadores duales de zeolita.

Ninguna de las patentes anteriores describe el uso de un catalizador que comprende una mezcla de zeolitas beta e Y en el hidrocrqueo para la producción de destilados medios de bajo contenido en componentes aromáticos y/o de baja temperatura de fluidez crítica.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención está específicamente dirigida a catalizadores y a un soporte de catalizador que comprende zeolitas beta y zeolitas Y las cuales han sido modificadas con el fin de que tengan una actividad de craqueo.

A pesar de que las zeolitas beta e Y modificadas son los componentes clave de esta invención, el catalizador o soporte de catalizador comprenderá, generalmente, las zeolitas modificadas íntimamente mezcladas con un componente amorfo de carácter ácido y, de manera óptima, un aglutinante. El óxido inorgánico amorfo puede elegirse de los óxidos de carácter ácido bien conocidos tales como alúmina, sílice, titanía, magnesia, zirconia, boria, óxidos fosforosos, junto con combinaciones y similares. La composición del soporte de catalizador contiene de 1 a 15% en peso de zeolita beta modificada. El soporte comprende también de 1 a 15% en peso de zeolita Y modificada.

La relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita beta modificada debería ser de al menos 250.

La zeolita beta modificada, la zeolita Y modificada y el componente amorfo requeridos en el catalizador y soporte de catalizador de la invención quedan abarcados en partículas que contienen ambos componentes. Quizás, el método más conveniente para integrar físicamente los dos componentes en materiales en partículas individuales consiste en co-combinar una mezcla humedecida de los componentes y luego extrudir el material co-mezclado a través de un troquel que tenga pequeños orificios de un tamaño y forma en sección transversal deseados, p. ej. círculo, hoja de trébol trilobal, hojas de trébol tetralobales, etc., rompiendo o cortando la materia extrudida en trozos apropiados, secando los productos extrudidos y luego calcinando a una temperatura, p. ej. de 480°C o superior, para producir un material adecuado para uso en reacciones de conversión química a alta temperatura. Tal como se establece anteriormente, son posibles diferentes formas en sección transversal tales como esferas, hojas de trébol de diseño polilobal, por ejemplo de formas trilobales o tetralobales tal como se muestra, por ejemplo, en las Figs. 8 y 10, respectivamente, en la patente de EE.UU. n° 4.028.227. Típicamente los óxidos amorfos, además de contribuir en las propiedades catalíticas del soporte del catalizador, sirven también como un aglutinante para la zeolita beta modificada y la zeolita Y modificada. Pueden ser deseables alúmina y otros componentes de aglutinante de óxido refractario inorgánico, amorfo, convencionales.

Independientemente de que se utilice un componente de óxido refractario inorgánico y amorfo en calidad de un material aglutinante para mantener juntas la zeolita beta, la zeolita Y y los óxidos amorfos en el soporte de catalizador, se comprenderá que también se pueden incorporar en la mezcla co-combinada otros componentes de este tipo que incluyen, por ejemplo, diluyentes de óxido refractario inorgánicos que pueden o no poseer un cierto tipo de actividad de catalizador. Ejemplos de diluyentes de este tipo incluyen arcillas, alúmina, sílice-alúmina y una dispersión heterogénea de partículas de sílice-alúmina finamente divididas en una matriz de alúmina, dispersión que se describe en detalle en las patentes de EE.UU. n°s 4.097.365; 4.419.271 y 4.857.171.

Adicional y alternativamente, precursores de los componentes de hidrogenación también se pueden co-combinar en la mezcla tal como se comentará con mayor detalle en lo que sigue. En este momento, se prefiere que el soporte de catalizador esté desprovisto de arcillas.

Se prevé, además, que los componentes zeolita beta modificada y zeolita Y modificada se puedan incorporar en partículas separadas. En tal caso, los catalizadores pueden estar contenidos en el reactor después de haber sido mezclados.

El catalizador de la invención se puede utilizar para convertir hidrocarburos y otros compuestos orgánicos en productos de reacción más valiosos mediante reacciones catalizadas con ácidos tales como alquilación, transalquilación, desalquilación, isomerización, deshidrociclación, deshidrogenación, hidrogenación, craqueo, hidrocraqueo, desparafinación, hidrodesparafinación, oligomerización, aromatización, reacciones de conversión de alcoholes, la conversión de syngas (gas natural sintético) en mezclas de hidrocarburos y similares. Cuando el catalizador o soporte de catalizador contiene zeolita beta modificada y zeolita Y modificada, pero ningún componente de hidrogenación, es útil para cualquiera de un cierto número de reacciones de conversión de hidrocarburos catalizadas con ácidos, en las que el hidrógeno no es un reaccionante añadido, p. ej. isomerización, alquilación, transalquilación, craqueo, desparafinación, oligomerización, etc. Sin embargo, dado que el beneficio principal de la invención tal como se contempla actualmente es en el hidroprocesamiento tal como el hidrocraqueo, un proceso en el que el hidrógeno es un reaccionante añadido, el catalizador para este fin requerirá, además, uno o más componentes de hidrogenación, en cuyo caso la porción del catalizador, excluidos cualesquiera componentes de metales de hidrogenación, se considera el soporte de catalizador sobre el que se dispersa el o los componentes de hidrogenación.

El que los materiales en partículas de zeolita beta modificada y zeolita Y modificada, que pueden incluir opcionalmente un aglutinante y/o diluyente de óxido refractario inorgánico, se utilicen en calidad del catalizador propiamente dicho o como el soporte de catalizador (o componente del soporte) para los metales de hidrogenación, las cantidades de la zeolita beta modificada, la zeolita Y modificada y los otros componentes presentes dependerán normalmente del proceso particular en el que se utilicen los materiales en partículas.

Cuando los materiales en partículas de zeolita beta modificada y zeolita Y modificada se utilicen para producir selectivamente destilados medios en un proceso de hidrocraqueo, el soporte de catalizador contendrá típicamente, sobre una base en seco, menos de 30% en peso y, más preferiblemente, menos de 15% en peso de zeolita beta modificada y zeolita Y modificada, siendo al menos el 50% en peso, preferiblemente el 100% en peso del resto un aglutinante de óxido refractario amorfo e inorgánico y un diluyente en combinación.

Para uso en el hidroprocesamiento, tal como hidrocraqueo, el catalizador contiene uno o más componentes de hidrogenación que contienen metales seleccionados del grupo que consiste en el Grupo VIB y/o el Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, estando típicamente este tipo de componentes en forma de los metales libres o de sus respectivos óxidos y sulfuros, siendo estos dos últimos los más preferidos. Tal como se utiliza en esta memoria, "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la versión encontrada en la contraportada del "Handbook of Chemistry and Physics" 59ª edición, publicada en 1979 por Chemical Rubber Company. Se pueden utilizar los metales del grupo del platino (o nobles) del Grupo VIII, pero actualmente se da preferencia a los metales base (o no nobles), p. ej. níquel y cobalto en particular, y níquel el más preferido de todos. De los metales del Grupo VIB, se prefieren molibdeno y wolframio, siendo molibdeno el más preferido cuando el catalizador se ha de utilizar en el hidrocraqueo de la gasolina, siendo el wolframio el más preferido cuando el catalizador se ha de utilizar en el hidrocraqueo de destilados medios. El catalizador más altamente preferido contiene tanto un componente de metal no noble del Grupo VIII como un componente de metal del Grupo VIB, lo más preferiblemente níquel y molibdeno o níquel y wolframio en combinación.

Los catalizadores de hidrocraqueo de la invención contienen al menos 0,2% en peso de los componentes de hidrogenación, calculado como los metales. Si se utilizan metales nobles, los componentes de hidrogenación están generalmente presentes en una proporción relativamente baja, p. ej. 0,2% en peso a 2% en peso. Para los metales base o no nobles, las proporciones son generalmente mayores. Componentes de metales no nobles del Grupo VIII

se emplean típicamente en proporciones entre aproximadamente 2% en peso y 15% en peso, preferiblemente entre 3% en peso y 10% en peso, calculado como el monóxido respectivo. El componente de metal del Grupo VIB se emplea generalmente en proporciones de 5% en peso a 35% en peso, preferiblemente en el intervalo de 8% en peso a 30% en peso, calculado como el trióxido respectivo. Ha de entenderse que las proporciones dadas anteriormente para los componentes de metales de hidrogenación se basan en el catalizador acabado, mientras que las proporciones expresadas anteriormente para los materiales en partículas de zeolita beta modificada y zeolita Y modificada son valores en ausencia del componente del metal de hidrogenación, es decir, para el soporte de catalizador solamente. Para los fines en esta memoria, la expresión "soporte de catalizador" se define como todos los materiales en el catalizador, excepto los componentes de metales de hidrogenación.

Los componentes de hidrogenación pueden incorporarse en el catalizador de cualquiera de muchas maneras conocidas en la técnica de combinar componentes de hidrogenación con soportes de catalizador que contienen zeolitas. Un método de este tipo consiste en preparar primero el soporte de catalizador, por ejemplo como un material extrudido que contiene zeolita beta, zeolita Y y un óxido refractario inorgánico amorfo en forma calcinada, y luego impregnar el soporte de catalizador con disoluciones que contienen el o los metales deseados en forma disuelta. La calcinación en aire, típicamente en ausencia de vapor de agua añadido a una temperatura elevada, p. ej. superior a 425°C, preferiblemente superior a 475°C, produce los metales con contenido en catalizador deseados en forma de óxido. Igualmente, en otra realización, el o los metales deseados se introducen mediante co-mezcladura de un compuesto que contiene dicho o dichos metales en la mezcla de zeolita beta y zeolita Y y de óxidos amorfos previamente descrita, seguido de configuración (p. ej. extrusión a través de un troquel), secado y calcinación en ausencia sustancial de vapor de agua, p. ej. a una temperatura entre aproximadamente 425°C y 550°C para producir la forma de óxido del catalizador. Para un catalizador preferido, la co-mezcladura se efectúa con heptamolibdato de amonio en calidad de fuente de molibdeno y nitrato de níquel en calidad de fuente de níquel, introduciéndose generalmente los dos compuestos en la mezcla combinante en forma de una disolución acuosa. Otros metales se pueden introducir similarmente en forma acuosa disuelta tales como elementos no metálicos, p. ej. fósforo.

Catalizadores que contienen componentes de hidrogenación en la forma de óxido según se describe arriba son tratados generalmente para convertir los metales en la forma sulfuro antes del uso de los catalizadores en el hidrocrackeo. Esto se puede lograr pre-sulfurando el catalizador antes del uso a una temperatura elevada, p. ej. 150°C a 375°C, por ejemplo con una mezcla que consiste en 10 por ciento en volumen de H₂S y 90 por ciento en volumen de H₂. Alternativamente, el catalizador se puede pre-sulfurar ex situ mediante diversos procesos de sulfuración; como una ilustración, véase, "SulphicatR: Offsite Presulfphiding of Hydroprocessing Catalysts from Eurocat" por J. H. Wilson y G. Berrebi, Catalysts 87, Studies in Surface Science and Catalysts n° 38, página 393. Alternativamente, la sulfuración se consigue in situ, es decir, utilizando el catalizador en la forma de óxido para hidrocrackear un material de alimentación hidrocarbonado que contiene compuestos de azufre bajo condiciones de hidrocrackeo que incluyen temperatura y presión elevadas, y la presencia de hidrógeno.

Catalizadores de hidrocrackeo de acuerdo con la invención son útiles en la conversión de una amplia variedad de materiales de alimentación de hidrocarburos en un producto hidrocarbonado de menor punto medio de ebullición y/o peso molecular. Los materiales de alimentación que se pueden someter a un hidrocrackeo por los métodos de la invención incluyen todos los aceites minerales y aceites sintéticos (p. ej. petróleo de esquisto bituminoso, productos de arena de alquitrán, etc.) y fracciones de los mismos. Materiales de alimentación ilustrativos incluyen gasóleos de destilación directa, gasóleos de vacío, gasóleos para coquificadores y destilados del craqueador catalítico. Sin embargo, el material de alimentación de hidrocrackeo típico contiene una proporción sustancial de componentes, habitualmente de al menos 50 por ciento en volumen, a menudo al menos 75% en volumen que hierven por encima del punto final deseado de los productos, punto final que, en el que en el caso de la gasolina, se encontrará generalmente en el intervalo de 190°C a 215°C y, en el caso de destilados medios, estará típicamente en el intervalo de 340°C a 425°C. Habitualmente, el material de alimentación también contendrá componentes de gasóleo que hiervan por encima de 285°C, pudiendo alcanzarse resultados muy útiles con alimentaciones que contienen al menos 30% en volumen de componentes que hierven entre 315°C y 600°C.

Para los mejores resultados en el hidrocrackeo, el catalizador de la invención se empleará en forma de un lecho fijo de materiales en partículas catalíticas, en un recipiente de reacción de hidrocrackeo en el que se introducen hidrógeno y el material de alimentación y se hacen pasar en una dirección descendente. Las condiciones operativas en el recipiente del reactor se eligen de modo que se convierta el material de alimentación en el producto deseado que, en una realización preferida, es un producto hidrocarbonado que contiene una proporción sustancial de componentes de gasolina que hierven, por ejemplo, en el intervalo de 85°C a 215°C. Sin embargo, también son muy deseados otros productos tales como destilados medios que hierven en el intervalo de 150°C a 425°C, y las condiciones deben ajustarse de acuerdo con el producto (o distribución de productos) deseado. El aceite no convertido, p. ej. hidrocarburos que hierven a una temperatura mayor que la de la fracción de destilado medio, se pueden utilizar para la producción de materiales de mezcla de aceite lubricante, materiales de alimentación para

craqueadores fluidos o material de alimentación para el craqueador de etileno. Las condiciones exactas requeridas según la situación dada dependerán de la naturaleza del material de alimentación, de la composición particular del catalizador utilizada y del o de los productos deseados. En general, las condiciones operativas para el hidrocrqueo caerán dentro de los siguientes intervalos.

5

TABLA 1

Condiciones	
Temperatura, °C	260-430
Presión, MPa	5-20
LHSV, h ⁻¹	0,5-3,5
H ₂ /material de alimentación, Nm ³ /m ³	500-1500

10

15

La Tabla 1 que antecede muestra las condiciones de hidrocrqueo adecuadas y preferidas para una operación en una sola etapa o para cada una de las etapas de una operación en dos etapas. Sin embargo, se entenderá que las condiciones operativas en las dos etapas del proceso de dos etapas no son necesariamente idénticas. De hecho, tal como se ha mencionado antes, la diferencia principal en las condiciones en los dos recipientes del reactor de hidrocrqueo de la operación en dos etapas es la presencia de cantidades sustanciales de amoníaco, a menudo mayores que 2000 ppm vol en la primera etapa y su ausencia esencial, es decir, menos de 200 ppm vol y preferiblemente menos de 20 ppm vol en la segunda, permitiendo condiciones menos rigurosas en la segunda etapa. Sin embargo, puede haber otras diferencias en las condiciones en cualquier situación particular.

20

25

En base a los datos actualmente disponibles, se encuentra que los catalizadores de la invención, cuando se comparan con catalizadores sencillos que contienen por separado zeolita Y similar y zeolita beta similar, son sustancialmente más activos para la producción de destilado medio y para preparar un producto con bajo contenido en componentes aromáticos. Los productos del destilado del hidrocrqueo con el catalizador de la invención exhiben también características de la temperatura de fluidez crítica superiores. Estos logros y otros se ilustran en los siguientes ejemplos que se proporcionan para fines de ilustración y no para limitar la invención según se define por las reivindicaciones.

30

EJEMPLOS

35

En los ejemplos, todas las composiciones se determinaron sobre una base seca.

Ejemplo 1

Se preparó un soporte de catalizador mezclando juntos 5% en peso de zeolita beta de Tosoh (relación molar de SiO₂:Al₂O₃ 1500:1) con 5% de una zeolita Y de Tosoh (relación molar de SiO₂:Al₂O₃ 30:1, A₀ = 24,27 Å) y 35% en peso de sílice-alúmina amorfa (alto contenido en alúmina) y 55% en peso de alúmina.

La mezcla resultante se extrudió para formar productos extrudidos de 1/16" (0,16 cm). Los productos extrudidos se secaron y calcinaron a 550°C durante 2 horas al aire. Los productos extrudidos calcinados se impregnaron con una disolución acuosa que contenía nitrato de níquel y metawolframato de amonio. Los productos extrudidos húmedos se secaron y calcinaron a 550°C durante 2 horas al aire. El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

45

Ejemplo 2

Se preparó un soporte de catalizador mezclando juntos 5% en peso de zeolita beta de Tosoh (relación molar de SiO₂:Al₂O₃ 1500:1) con 5% en peso de una zeolita Y de Tosoh (relación molar de SiO₂:Al₂O₃ 30:1, A₀ = 24,29 Å) y 35% en peso de sílice-alúmina (alto contenido en alúmina) y 55% en peso de alúmina.

55

La mezcla resultante se extrudió para formar productos extrudidos de 1/16" (0,16 cm). Los productos extrudidos se impregnaron con una disolución acuosa que contenía nitrato de níquel y metawolframato de amonio. Los productos extrudidos húmedos se secaron y calcinaron a 550°C durante 2 horas al aire. El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

60

Ejemplo 3

Se preparó un soporte de catalizador mezclando juntos 5% en peso de zeolita beta de Zeolyst (relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 300:1), 5% en peso de una zeolita Y (relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 30:1, $A_0 = 24,29 \text{ \AA}$), 35% en peso de sílice-alúmina (alto contenido en alúmina) y 55% en peso de alúmina. La mezcla resultante se extruyó para formar productos extrudidos de 1/16" (0,16 cm). Los productos extrudidos se secaron y calcinaron a 550°C durante dos horas al aire. Los productos extrudidos calcinados se impregnaron con una disolución acuosa que contenía nitrato de níquel y metawolfrato de amonio. Los productos extrudidos se secaron y calcinaron a 550°C durante dos horas al aire. El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

5 Ejemplo 4

Se preparó un soporte de catalizador mezclando 10% en peso de zeolita Y de Tosoh (relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 30:1, $A_0 = 24,27 \text{ \AA}$) con 35% en peso de sílice-alúmina (alto contenido en alúmina) y 55% de alúmina mediante el proceso del Ejemplo 1. El soporte de catalizador se impregnó como en el Ejemplo 1. El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

15 Ejemplo 5

Se prepararon un soporte de catalizador y un catalizador como en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 10% en peso de zeolita beta obtenida de Tosoh (relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 1500:1). El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

20 Ejemplo 6

Se prepararon un soporte de catalizador y un catalizador como en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 10% en peso de una zeolita Y obtenida de Tosoh (relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 30:1, $A_0 = 24,29 \text{ \AA}$). El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

25 Ejemplo 7

Se prepararon un soporte de catalizador y un catalizador como en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 10% en peso de zeolita beta obtenida de Zeolyst (relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 300:1). El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel y 22% en peso de trióxido de wolframio.

30 Ejemplo 8

Las partículas de catalizador de los Ejemplos 4 y 5 se mezclan en cantidades iguales con el fin de formar una mezcla uniforme de las dos partículas de catalizador.

35 Ejemplo 9

Las partículas de catalizador de Ejemplos 4 y 5 se mezclan juntas en la relación de 60 partes en peso de las partículas de catalizador con contenido en zeolita Y y 40 partes en peso de las partículas de catalizador con contenido en zeolita beta.

40 Ejemplo 10

Se sometieron a ensayo los catalizadores preparados en los Ejemplos 1-7 de acuerdo con las siguientes condiciones. Antes del ensayo, el catalizador se sulfuró en presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 150°C a 360°C. La alimentación A (las propiedades se indican en la Tabla 2) se hizo pasar sobre una base de una sola vez a través de un reactor isotérmico que contenía partículas de catalizador uniformemente mezcladas con carborundo. El catalizador se sometió a ensayo bajo las mismas condiciones operativas: LHSV (siglas inglesas de velocidad espacial horaria de líquidos) de 0,5-1,0 h^{-1} , presión total 14,2 MPa y una relación de gas hidrógeno/alimentación de 1500-1800 N1/1. Se ajustó la temperatura del reactor para proporcionar una conversión del 75% en peso de la fracción de > 360°C en el material de alimentación. La temperatura requerida para obtener el nivel de conversión deseado era de 380-400°C. La selectividad para los productos de destilado medio se midió como la fracción en porcentaje de la fracción de producto de menos de 360°C que hierve en el intervalo de 160-360°C. La conversión y selectividad se calcularon a partir de análisis del intervalo de ebullición del cromatógrafo de gases del producto de acuerdo con la norma ASTM D 2887.

45 Ejemplo 11

Los catalizadores de los Ejemplos 8 y 9 se evaluaron bajo las mismas condiciones de ensayo del Ejemplo 10. Se encontró que los productos del destilado medio tenían un bajo contenido en componentes aromáticos y bajas temperaturas de fluidez críticas.

Los resultados del ensayo de todos los catalizadores se proporcionan en la Tabla 3. Una comparación de los catalizadores que contenían zeolita beta modificada y zeolita Y modificada frente a la media calculada para los catalizadores que contenían solamente zeolita Y y zeolita beta (columna 4) demuestra que los catalizadores de la invención son muy superiores en términos de selectividad a los destilados medios con un menor contenido en componentes aromáticos que el esperado. El contenido en azufre y nitrógeno de los productos es mucho menor que el del material de alimentación. La temperatura de fluidez crítica del corte del producto > 360°C en comparación con la temperatura de fluidez crítica de la misma fracción en el material de alimentación se redujo significativamente durante el procesamiento.

TABLA 2

PROPIEDADES DE LA ALIMENTACIÓN			
	ALIMENTACIÓN A	ALIMENTACIÓN B	
Densidad relativa		0,8785	0,8816
Azufre, D-4294, % en peso	0,84		0,55
Nitrógeno, D-4629, ppm en peso		641	601
Hidrógeno, D-4804, % en peso		12,95	13,05
Componente aromático, IP-391, % en peso			
Mono		12,9	15,4
Di		5,1	4,6
Tri+		6,6	6,1
Temperatura de fluidez crítica, D-5999, °C		30	30
Viscosidad a 40°C, m ² /s (cSt)		13,79·10 ⁻⁶ (13,79)	
Viscosidad a 50°C, m ² /s (cSt)			11,5·10 ⁻⁶ (11,5)
Viscosidad a 100°C, m ² /s (cSt)		3,229·10 ⁻⁶ (3,229)	3,506·10 ⁻⁶ (3,506)
<u>Destilación, °C, D-2887</u>			
IBP/5		168/264	209/274
10/20		296/326	308/344
30/40		354/371	366/383
50/60		387/402	399/413
70/80		416/432	425/437
90/95		456/477	451/462
FBP		514	489
>360°C, % en peso		66,7	72,6
<u>corte de >360°C</u>			
Temperatura de fluidez crítica, D-5949, °C		36	
Densidad relativa		0,8869	

TABLA 3

Ejemplo A				
Catalizador	4	1	5	Calculado
Alimentación	A	A	A	A
Temp. del reactor (°C)	base	1,4	3,6	1,8
Producto líquido total S /ppm en peso)	10	7	1	5,5
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,76	3,22	1,61
Producto de 160-220°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,14	2,00	1,00
Producto de 220-270°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,26	3,31	1,65
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-6	-2	-1
Producto de 270-360°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,73	3,61	1,80
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-10,5	-17	-8,5
>360°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,75	2,35	1,18
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-18	-30	-15

5

TABLA 3

Ejemplo B				
Catalizador	6	2	5	Calculado
Alimentación	A	A	A	A
Temp. del reactor (°C)	base	-2,4	6,3	3,15
Producto líquido total S /ppm en peso)	4	4	1	2,5
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	-0,47	2,10	1,05
Producto de 160-220°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	-1,66	0,49	0,24
Producto de 220-270°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	-1,61	1,75	0,87
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-10	-5	-2,5
Producto de 270-360°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,35	3,46	1,73
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-8	-17	-8,5
>360°C				
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,50	2,32	1,16
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-11	-32	-16

TABLA 3

Ejemplo C				
Catalizador	6	3	7	Calculado
Alimentación	A	B	A	A
Temp. del reactor (°C)	base	-3,4	-1,0	-0,3
Producto líquido total S /ppm en peso)	4	3	3	3,5
Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	-0,58	1,19	0,60
Producto de 160-220°C Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	-1,67	-0,67	-0,34
Producto de 220-270°C Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	-1,57	0,02	0,01
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-10	-11	-5,5
Producto de 270-360°C Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,41	2,96	1,48
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-10	-14	-7
>360°C Comp. monoaromáticos relativos (% en peso)	base	0,60	2,68	1,34
Temp. de fluidez crítica relativa (°C)	base	-15	-25	-12

5 La media aritmética de los catalizadores de zeolita mixtos es sustancialmente más activa que los componentes individualmente.

10 La comparación de los datos de comportamiento en la Tabla 3 demuestra que el contenido en componentes aromáticos para el catalizador de zeolitas mixtas de la invención es significativamente menor que el de la composición de catalizador calculada a partir de los componentes (p. ej. exp. 1 frente a la composición calculada, exp. 2 frente a la composición calculada, exp. 3 frente a la composición calculada).

15 Las temperaturas de fluidez críticas de los productos procedentes de las evaluaciones comparativas son también menores para el catalizador de zeolitas mixtas que para los componentes individuales o su media aritmética.

A pesar de que debería ser más que claro la forma de utilizar la invención en la industria, ésta se puede resumir como sigue: la invención encontrará su uso en la industria de refinado del petróleo y, más específicamente, en aquellos procesos empleados en la industria de refinado del petróleo que requieren catalizadores.

20 Catalizadores preparados de acuerdo con la invención se emplean de la forma más útil sin componentes de hidrogenación en procesos tales como craqueo catalítico, isomerización catalítica, alquilación catalítica y transalquilación catalítica. Los catalizadores de la invención se emplean de la manera más útil con uno o más componentes de hidrogenación cuando se requiere hidrocrqueo catalítico, hidrodeshidrogenación catalítica, isomerización catalítica, desparafinación lubricante o hidrodeshidrosulfuración catalítica. El catalizador de la invención es particularmente útil para hidrocrquear gasóleos y similares para producir altos rendimientos de productos del barril medio que hierven en el intervalo de 150°C a 420°C con un contenido reducido en componentes aromáticos y/o una temperatura de fluidez crítica reducida, y para un hidrocrqueo de este tipo, el catalizador más preferido comprende componentes de níquel y wolframio sulfurados sobre un soporte de catalizador que consiste esencialmente en una zeolita Y modifica y una zeolita beta modificada, sílice-alúmina y aglutinante.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para hidrocraquear un material de alimentación hidrocarbonado para formar destilados medios en presencia de hidrógeno a temperatura y presión elevadas de 260-430°C y 5-20 MPa, caracterizado porque el material de alimentación hidrocarbonado se hidrocraquea para formar un destilado medio con un bajo contenido en componentes aromáticos que tiene un contenido en compuestos aromáticos y una temperatura de fluidez crítica menor que la de la misma fracción contenida en el material de alimentación hidrocarbonado, comprendiendo el procedimiento poner en contacto el material de alimentación con un catalizador que comprende un componente de hidrogenación sobre un soporte de catalizador que comprende 1 a 15% en peso de zeolita beta y 1 a 15% en peso de zeolita Y, con un tamaño de celdillas unitario por debajo de 24,40 Å y una relación molar de SiO₂:Al₂O₃ de al menos 15, teniendo la zeolita beta una relación de sílice-alúmina de al menos 250.
- 10
- 15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la zeolita Y tiene un tamaño de celdillas unitario inferior a 24,30 Å.
- 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente de hidrogenación comprende uno o más componentes seleccionados de níquel, cobalto, molibdeno, wolframio y cromo, sus óxidos y sulfuros.
- 20 4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente de hidrogenación se selecciona de níquel y wolframio, sus óxidos y sulfuros.
- 25 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende, además, al menos un componente amorfo seleccionado del grupo que comprende sílice, alúmina, titanía, zirconio y sus compuestos binarios y terciarios.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se encuentra en forma de una mezcla física de partículas de zeolita beta y zeolita Y.
- 30 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de alimentación hidrocarbonado ha sido sometido a hidrotratamiento con el fin de reducir el contenido en nitrógeno y azufre orgánicos.