



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 117**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/76** (2006.01)

**B01J 29/78** (2006.01)

**C10G 45/12** (2006.01)

**C10G 45/34** (2006.01)

**C10G 45/54** (2006.01)

**C10G 45/64** (2006.01)

**C10G 47/16** (2006.01)

**C10G 65/12** (2006.01)

**C10G 49/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03761483 .1**

86 Fecha de presentación : **23.06.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1517749**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Utilización de un catalizador que comprende beta zeolitas en un procedimiento de conversión de hidrocarburos.**

30 Prioridad: **28.06.2002 DK 2002 01017**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2007**

73 Titular/es: **Haldor Topsoe A/S**  
**Nymollevej 55**  
**2800 Lyngby, DK**

72 Inventor/es: **Hansen, Jens, Anders;**  
**Bloom, Niels, Jorgen;**  
**Byberg, Birgitte, Raun y**  
**Ward, John, W.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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).

# ES 2 275 117 T3

## DESCRIPCIÓN

Utilización de un catalizador que comprende beta zeolitas en un procedimiento de conversión de hidrocarburos.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de destilados medios por conversión selectiva de un material de alimentación que contiene hidrocarburos.

10 La conversión de hidrocarburos en productos útiles ha sido practicada durante muchos años utilizando materiales catalíticos. En años recientes, se ha encontrado que el empleo de catalizadores que contienen materiales de zeolitas 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 se ha encontrado que, dependiendo del proceso específico, son ventajosas en particular zeolitas tales como Y, X, omega, ZSM-5, beta y L.

15 Esta invención se refiere en general a la utilización de composiciones catalíticas para conversión de hidrocarburos y en particular a su empleo en hidrocrackeo catalítico. Más en particular, la invención se refiere a la utilización de composiciones que comprenden ciertas zeolitas y componentes de hidrogenación metal en procesos de hidrocrackeo. En particular, la invención se refiere a la utilización de composiciones catalíticas que comprenden eta-zeolita y un componente de hidrogenación en hidrocrackeo de hidrocarburos. Con más detalle, la invención se refiere a la utilización de composiciones catalíticas que comprenden beta-zeolitas específicamente modificadas, que muestran comportamiento potenciado en la conversión de materiales de alimentación hidrocarburo a destilados medios.

25 Frecuentemente, las refinerías de petróleo producen productos deseables, tales como gasolina y destilados medios, por hidrocrackeo catalítico de hidrocarburos de elevado punto de ebullición para dar hidrocarburos producto de peso molecular medio y punto de ebullición más bajos. El hidrocrackeo se realiza generalmente por contacto, en el recipiente de un reactor apropiado, de un gasóleo u otro material de alimentación hidrocarburo con un catalizador de hidrocrackeo adecuado en condiciones apropiadas que incluyen una temperatura elevada y una presión elevada y en presencia de hidrógeno de manera que se obtiene un producto hidrocarburo que contiene una porción substancial de un producto deseado que hierve en un intervalo específico, como por ejemplo una gasolina de punto de ebullición en el intervalo de 85°C a 215°C o destilado medio de punto de ebullición en el intervalo de 150°C a 425°C.

30 Normalmente, el hidrocrackeo se practica en un recipiente de reacción individual o en varios en serie empleando un solo catalizador. En tal escenario, el catalizador no solamente promueve el hidrocrackeo del material de alimentación hidrocarburo sino que simultánea o secuencialmente convierte los compuestos que contienen sustancias orgánicas nitrogenadas y sulfuradas en amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Tendrá también lugar, simultáneamente, parte de isomerización de parafinas normales o casi normales.

35 El hidrocrackeo se puede llevar a cabo también en unión de hidrotratamiento por un método designado como "operación integral". En este procedimiento, la alimentación hidrocarburo, normalmente un gasóleo que contiene una proporción substancial de componentes de punto de ebullición por encima del punto final deseado, como, por ejemplo, 215°C en el caso de ciertas gasolinas, se introduce en una zona de hidrotratamiento catalítico donde, en presencia de un catalizador adecuado tal como zeolita o un catalizador en partículas sin tamizar que comprende un componente metal del Grupo VIII y un componente metal del Grupo VIB sobre soporte de catalizador óxido refractario, poroso, inorgánico, lo más frecuentemente compuesto de alúmina y bajo condiciones adecuadas que incluyen una temperatura elevada (por ejemplo 250°C a 540°C) y una presión elevada (por ejemplo 0,7 a 35 MPa) y con hidrógeno como reactivo, los componentes orgánicos nitrogenados y los componentes orgánicos sulfurados contenidos en el material de alimentación se convierten en amoníaco y sulfuro de hidrógeno, respectivamente. A continuación, el efluente entero, separado de la zona de hidrotratamiento, se trata en una zona de hidrotratamiento mantenida bajo condiciones adecuadas de temperatura elevada, presión y presión parcial de hidrógeno y que contiene un catalizador de hidrocrackeo adecuado, de manera que se obtenga una conversión substancial de componentes de la alimentación de alto punto de ebullición a componentes productos de punto de ebullición por debajo del punto final deseado. Normalmente, las zonas de hidrotratamiento e hidrocrackeo en una operación integral se mantienen en recipientes de reactor separados, pero en ocasiones puede resultar ventajoso emplear un solo recipiente de reactor de flujo descendente que contenga un lecho en alto de partículas de catalizador de hidrotratamiento y un lecho más bajo de partículas de hidrocrackeo. Ejemplos de operación integral se pueden encontrar en las patentes Nos. 3.132.087; 3.159.564; 3.655.551 y 4.040.944.

40 Cuando se utilizan dos catalizadores en dos recipientes separados, es frecuentemente deseable fraccionar (o separar) los productos del primer reactor (hidrotratamiento) con el fin de eliminar el amoníaco producido, sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos ligeros gaseosos desde la alimentación al reactor de hidrocrackeo. Esta separación se puede hacer también cuando se utilizan dos catalizadores similares.

45 En algunos procedimientos de refinación de operación integral, y especialmente los diseñados para producir gasolina a partir de gasóleos más pesados, una proporción relativamente alta de hidrocarburos producto obtenidos de la operación integral tendrán un punto de ebullición por encima del punto final deseado. Por ejemplo, en la producción de un producto gasolina que hierve en el C<sub>4</sub> en el margen de 215°C desde un gasóleo que hierve enteramente por encima de 300°C, puede darse con frecuencia el caso de que hasta un 30 a 60 por ciento en volumen de los productos obtenidos de la operación integral hierva por encima de 215°C. Para convertir estos componentes de alto punto de ebullición en componentes hidrocarburo que hierven por debajo de 215°C, en el refinado del petróleo se separa los componentes

## ES 2 275 117 T3

de punto de ebullición más alto de 215°C de los otros productos obtenidos en la operación integral, habitualmente después de separar primero amoníaco por una operación de lavado con agua, por separación a alta presión de un gas de reciclado que contiene hidrógeno, y separación a baja presión de un gas de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> bajo en BTU que contiene H<sub>2</sub>S. Esta fracción de colas que hierven a más de 215°C se somete entonces a posterior hidrocrqueo por reciclado al reactor de hidrocrqueo en operación de una sola etapa o por introducción en una segunda zona de hidrocrqueo donde tiene lugar aún más conversión al deseado C<sub>4</sub> a producto de 215°C.

En el anterior procedimiento en dos etapas, las dos zonas de reacción de hidrocrqueo contienen frecuentemente catalizadores de hidrocrqueo de la misma composición. Un catalizador adecuado para este uso es el descrito como Catalizador A en el Ejemplo 16 de las Patentes estadounidenses Nos. 3.897.327 y 3.929.672, catalizador que está constituido por componente de hidrocrqueo de zeolita Y, estabilizada con vapor, intercambiada con paladio. Pero, aunque los catalizadores utilizados en las dos zonas de reacción de hidrocrqueo 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 severas que las requeridas en la primera. La razón de esto es que en la segunda zona de reacción de hidrocrqueo no hay amoníaco (debido al lavado con agua) mientras que en la primera zona de hidrocrqueo está presente una cantidad significativa de amoníaco. Teniendo en cuenta la diferencia de condiciones de operación, se cree que el amoníaco neutraliza o interfiere de otra forma la acidez de la zeolita en el catalizador de la primera zona de reacción, con lo que se fuerza a emplear en la refinería condiciones relativamente severas de operación como, por ejemplo, temperatura incrementada. Por otra parte, en la atmósfera deficiente en amoníaco de la segunda zona de reacción de hidrocrqueo, se pueden obtener altas conversiones al producto deseado bajo condiciones relativamente moderadas, frecuentemente con una temperatura de reacción de aproximadamente 50°C a 110°C más baja que la requerida en la primera zona de reacción de hidrocrqueo.

Otra descripción de operaciones de hidrocrqueo en dos etapas es la que se puede encontrar en las Patentes estadounidenses Nos. 4.429.053 y 4.857.169, patentes que proporcionan diagramas de marcha del procesos para procesos de hidrocrqueo en dos etapas.

Aunque existen varios tipos de catalizadores de hidrocrqueo comerciales que se pueden utilizar eficazmente en hidrocrqueo en una sola etapa o bien en la primera, segunda, o ambas etapas, del anterior procedimiento de hidrocrqueo en dos etapas, existe siempre la demanda de nuevos catalizadores con superiores actividad, selectividad y estabilidad globales para producción de gasolina y/o destilados medios a través de hidrocrqueo.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de destilados medios.

Según la presente invención, este objeto se alcanza por un procedimiento para la preparación de destilados medios por conversión selectiva de un material de alimentación que contiene hidrocarburos bajo condiciones de hidrocrqueo con un catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende uno o más componentes de hidrogenación sobre un soporte que consiste en una beta-zeolita y un óxido inorgánico amorfo, teniendo la beta-zeolita una relación molar de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de al menos 50, y comprendiendo el óxido inorgánico amorfo (a) uno o más seleccionados entre alúmina y sílice-alúmina, o (b) una dispersión heterogénea de partículas de sílice-alúmina finamente divididas en una matriz de alúmina, teniendo el soporte una Capacidad de Intercambio de Iones-Índice de Acidez inferior a 3,7.

Los modos de realización preferidos de la invención se señalan en las sub-reivindicaciones.

La zeolita beta es una zeolita cristalina cuya composición y análisis de difracción de rayos-X del polvo están descritos en la Patente estadounidense No. de registro 28.341. Esta zeolita beta es una zeolita de poros grandes que tiene un tamaño de poro por encima de 0,7 μm (7,0 angstroms) y un Índice de Limitación por debajo de 2, preferiblemente entre 0,6 y 1,0. El Índice de Limitación de una zeolita es una medida conveniente de la extensión a la que la zeolita proporciona acceso a su estructura interna a moléculas de distintos tamaños. Las zeolitas que proporcionan muy restringidos el acceso a su estructura interna y salida desde su estructura interna tienen un valor alto del Índice de Limitación, y las zeolitas de esta clase tienen habitualmente poros de tamaño pequeño. Por otra parte, las zeolitas, que proporcionan acceso relativamente libre a la estructura de zeolita interna tienen un valor bajo del Índice de Limitación. El método de determinación del Índice de Limitación está descrito con detalle en la Patente estadounidense No. 4.016.218.

Los procedimientos para medir la acidez de una zeolita por TPD de NH<sub>3</sub> y capacidad de intercambio de iones están descritos en la Patente estadounidense No. 4.894.142 para Steigleder y Patente estadounidense No. 4.401.556 para Bezman y col. Se utiliza mucho la desadsorción programada en temperatura de amoníaco (TPD de NH<sub>3</sub>) y se considera como un procedimiento eficaz para determinar la fuerza de acidez de zeolitas. La capacidad de intercambio de iones o IEC indica el número de lugares de catión activos (acidez) en la zeolita.

La beta-zeolita se prepara en general como una zeolita de aluminosilicato que tiene una relación molar de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de al menos 10. Las beta-zeolitas tienen un tamaño de cristal de 0,1 a 5 μm, un área superficial de 400 a 800 m<sup>2</sup>/g, una capacidad de adsorción de ciclohexano por encima de 15 g/100 g y una capacidad absorbente de vapor de agua, a 25°C, y un valor p/p<sub>0</sub> de 0,10 a más de 5 por ciento en peso. Tal como aquí se emplea "p/p<sub>0</sub>" representa la presión parcial del vapor de agua a que es expuesta la beta-zeolita dividida por la presión parcial de agua a 25°C.

## ES 2 275 117 T3

La preparación de beta-zeolita está descrita en la Patente estadounidense de número de registro 28.341. La preparación convencional de beta-zeolita que tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25-30 está descrita en la 2ª edición revisada de "Síntesis verificada de Materiales Zeolíticos" por H. Robson (Editor) y K.P. Lillerud (XRD Patterns), Elsevier 2001. La beta-zeolita se puede adquirir de compañías tales como Tosoh Corporation, Japon, o Zeolyst International, Países Bajos, o Süd Chemie, Alemania.

Tal como ha sido preparada inicialmente, la beta-zeolita está normalmente en forma de metal alcalino y contiene un agente de molde orgánico. En esta forma, la zeolita tiene baja actividad catalítica, si es que tiene alguna, para promover reacciones de conversión catalizadas por ácido, por ejemplo, reacciones de craqueo. Según esto, la zeolita se convierte generalmente en formas más activas por calcinación para descomponer y separar el agente de molde seguido de intercambio de base con cationes amonio para reducir substancialmente el contenido de metal alcalino seguido por último por otra calcinación para convertir la zeolita intercambiada con amonio a la forma hidrógeno. Para la beta-zeolita inicialmente preparada en la forma sodio, el contenido de sodio preferido a la conversión a una forma activa está por debajo de 1,0 por ciento por peso anhidro, preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,5 por ciento en peso anhidro, calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Entre las publicaciones que discuten también las propiedades de la beta zeolita se incluyen las Patentes estadounidenses números 3,923.641; 4.676.887; 4.812.223; 4.486.296; 4.601.993 y 4.612.108.

Según la invención, se ha encontrado ahora sorprendentemente que catalizadores, que contienen componente de hidrogenación metal y determinada beta-zeolita modificada que tiene cierta capacidad de intercambio de iones - índice de acidez, son significativamente más selectivos para la producción de destilados medios que zeolitas Y comparables que durante muchos años, y aún hoy, han sido el componente elegido en muchos catalizadores de hidrocrqueo.

La utilización de beta-zeolita en catalizadores de hidrocrqueo ha sido señalada a lo largo de varios años aunque aparece poco, si lo hace algo, en explotación comercial.

En la Patente estadounidense No. 3.923.641, Morrison describe el hidro-craqueo de nafta de  $\text{C}_5$  a hidrocarburos de  $\text{C}_4$  utilizando beta-zeolita. Las alimentaciones de gasóleo no son contempladas como materiales de alimentación y no han recibido atención para destilados medios. No se hace mención alguna de desaluminación o relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además, no se hace mención de TPD de  $\text{NH}_3$  de zeolita o capacidad de intercambio de iones.

La Patente estadounidense No. 5.128.024 para La Pierre describe beta-zeolita que contiene catalizador con relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de hasta 280:1 para hidrocrqueo y simultánea eliminación de cera. La Patente estadounidense No. 5.980.859 para Gajda y col. describe la modificación de beta-zeolita por tratamiento de vapor y extracción con nitrato de amonio por intercambio de iones. La zeolita modificada se caracteriza por espectroscopia de IR. No se señalan mediciones de TPD de  $\text{NH}_3$  o IEC. La descripción enumera las aplicaciones para hidrocrqueo, craqueo catalítico, isomerización, trans-alquilación y alquilación aunque solamente se ilustra su utilización para alquilación y transalquilación. No se describe relación de comportamiento ni acidez ni se hace referencia específica a hidrocrqueo. La utilización va dirigida específicamente a alquilación de benceno.

La Patente estadounidense No. 5.972.832 para Shi y col. describe un catalizador de hidrocrqueo que contiene níquel, wolframio, fluoruro, una zeolita y alúmina. El soporte contiene 10-90% de una zeolita que tiene un valor de fuerza ácida de 1,0-2,0 mmoles/g determinada por TPD de amoníaco. Son nombradas específicamente Faujasita (Y), mordenita, ZSM-5 y omega-zeolita. No se indica la fuerza de acidez de beta-zeolita. No se señala variación en la acidez de zeolitas para la misma familia de zeolitas y no se señala la acidez del catalizador. No se indica dependencia de la actividad de hidrocrqueo y selectividad sobre la acidez y capacidad de intercambio de iones. No hay ilustración de la utilización de beta-zeolita o su comportamiento comparativo en hidrocrqueo. Además, no se da ninguna descripción de capacidad de intercambio de iones.

La Patente estadounidense No. 5.284.573 para La Pierre y col. describe la utilización de beta-zeolita con una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de al menos 50 e incluso al menos 250. Se puede utilizar una relación de 500:1. Se reivindica un procedimiento para hidrotreatmento e hidrocrqueo. No se describe, sin embargo TPD de  $\text{NH}_3$  o capacidad de intercambio de iones.

La Patente estadounidense No. 4.612.108 para Angevine y col. describe hidrocrqueo con beta-zeolita dirigido a la selectividad de destilados medios. La descripción ilustra una mejora por utilización de un lecho escalonado en que la concentración de beta-zeolita en el catalizador aumenta con la profundidad del lecho. Aunque se señala que la relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de la beta-zeolita es mayor de 30, no se dan propiedades del catalizador que contiene zeolita. Tampoco se describen la TPD de  $\text{NH}_3$  o capacidad de intercambio de iones.

La Patente estadounidense No. 4.401.556 para Bezman y col. describe el empleo de catalizadores de zeolita Y para hidrocrqueo en que la zeolita tiene una capacidad de intercambio de iones (IEC) preferida no superior a 0,07. No se indica impacto de IEC sobre la actividad de hidrocrqueo, ni se señala la TPD de  $\text{NH}_3$  y no se hace descripción de beta-zeolita.

La Patente estadounidense No. 4.894.142 para Steigleder describe zeolitas Y con una TPD de  $\text{NH}_3$  de menos de aproximadamente 2,0 mmoles/g, preferiblemente menos de 1,5 mmoles/g. Esto establece que la selectividad de zeolita

## ES 2 275 117 T3

Y modificada para producir destilados medios se corresponde con la fuerza de ácido (Col. 4 y Col. 5). La fuerza de ácido se mide por el valor de TPD de  $\text{NH}_3$ . La patente muestra cómo reducir la fuerza ácida por calcinación en aire seco. Se señalan valores de TPD de  $\text{NH}_3$   $<2,0$  mmoles/g y preferiblemente  $<1,50$  mmoles/g junto con una IEC de  $>0,07$  definida en la Patente estadounidense No. 4.401.556. No se hace mención de beta-zeolita.

5

La Patente estadounidense No. 4.820.402 para Partridge y col. describe la utilización de beta-zeolita para hidro-  
craqueo con relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  hasta 200 para producir productos destilados de alto punto de ebullición.  
No se hace referencia alguna a EIC o TPD de  $\text{NH}_3$ . Los datos ilustran un cambio continuo en selectividad para una  
gama de zeolitas tales como Y, ZSM-5, beta y ZSM-20. No se describe ninguna diferenciación entre zeolita beta e Y  
en cuanto a relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ . De hecho, existe una correlación lineal para relaciones molares  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$   
de 3 a 300 que sugiere que la relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  es dominante. Se dice que zeolitas de poros grandes con  
relaciones molares  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 200:1 dan una buena selectividad de destilados medios. No se hace referencia a IEC  
o TPD de  $\text{NH}_3$ .

15

La presente invención está dirigida específicamente a la utilización de catalizadores y soporte de catalizadores  
que comprenden beta-zeolitas que han sido modificadas de manera que el índice de acidez de TPD de  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-AI}$ )  
del soporte de catalizador es inferior a 3,5 y preferiblemente inferior a aproximadamente 2,3. La beta- zeolita ha sido  
modificada de manera que el índice de acidez IEC ( $\text{IEC-AI}$ ) del soporte de catalizador es inferior a 3,7, preferiblemente  
inferior a 2,7. Los índices de acidez  $\text{NH}_3\text{-AI}$  e  $\text{IEC-AI}$  se definen en la sección que cubre los ejempls.

20

Una beta-zeolita sintetizada se puede modificar por cualquier método conocido u otro método que dé por resultado  
una reducción de la TPD de  $\text{NH}_3$  y la IEC de la zeolita original a una adecuada para utilizarla en la invención. Muchos  
de estos métodos para producir zeolitas modificadas han sido publicados.

25

Las publicaciones que discuten además las propiedades de beta-zeolita incluyen las Patentes estadounidenses nú-  
meros 3.923.641; 4.676.887; 4.812.223; 4.486.296; 4.601.993 y 4.612.108. Ilustraciones específicas de modificaciones  
de zeolita beta se pueden encontrar en la bibliografía de patentes. Los tratamientos ilustrativos de beta-zeolita para  
producir relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  se pueden encontrar en, por ejemplo, Patente estadounidense No. 4.820.402  
(Partridge y col.) y Patente estadounidense No. 4.430.516 (La Pierre y col.) que describen varios tratamientos ilus-  
trados por extracción, tratamiento hidrotérmico e intercambio de iones. Otros métodos que suponen síntesis directa  
son los descritos en, por ejemplo, la Patente estadounidense No. 5.554.356 para Saxton y col., Patente estadounidense  
No. 5.164.170 para Rubin. La Patente estadounidense No. 4.923.690 para Valyocsik describe un método de síntesis de  
beta-zeolita que produce directamente una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  más alta que las descritas originalmente en  
la Patente estadounidense No. 3.308.069 (Wadinger).

35

El óxido inorgánico amorfo utilizado en la presente invención comprende (a) uno o más seleccionados entre alúmi-  
na y sílice-alúmina, o (b) una dispersión heterogénea de partículas de sílice-alúmina finamente divididas en una matriz  
de alúmina, dispersión que está descrita con detalle en las Patentes estadounidenses números 4.097.365; 4.419.271 y  
4.857.171.

40

La composición del soporte de catalizador puede contener de 0,5 a 50% en peso de beta zeolita modificada, prefe-  
riblemente 1 a 30% en peso y, más preferiblemente 1 a 15% en peso de beta zeolita modificada.

45

La relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de la beta-zeolita modificada (M) es de al menos 50.

50

La beta-zeolita modificada y componente amorfo requeridos en el catalizador y soporte de catalizador se incorporan  
en partículas que contienen ambos componentes. Quizá el método más conveniente para integración física de los dos  
componentes en partículas individuales sea el de triturar conjuntamente una mezcla húmeda de los componentes y  
después extruir el material co-triturado a través de una boquilla que tenga aberturas pequeñas de sección transversal  
de la forma y tamaño deseados, por ejemplo en forma de círculo, hoja de trébol trilobular, hojas de trébol tetralobular,  
etc., rompiendo o cortando el material extruido a longitudes apropiadas, secando los extrudatos y calcinando entonces  
a una temperatura, por ejemplo, de  $480^\circ\text{C}$  o más alta para producir un material adecuado para utilizarlo en reacciones  
de conversión química a alta temperatura. Actualmente, se prefiere producir el catalizador en forma cilíndrica, sin  
embargo, como se ha establecido antes, son posibles otras formas de sección transversal tales como formas de hojas  
de trébol de diseño poli-lobular, tal como trilobular o tetralobular, como se muestra, por ejemplo, en las Figuras 8 y  
10, respectivamente, en la Patente 4.028.227. Típicamente, los óxidos amorfos además de contribuir a las propiedades  
catalíticas del soporte catalítico sirven también como aglutinante para las beta zeolitas modificadas.

55

Independientemente de que se utilice un componente amorfo, componente óxido refractario inorgánico como mate-  
rial aglutinante para mantener la beta-zeolita y los óxidos amorfos juntos en el soporte de catalizador, se comprenderá  
que se puedan incorporar otros de tales componentes a la mezcla co-triturada que incluyen, por ejemplo, diluyentes  
de óxido refractario inorgánico, que pueden poseer, o no poseer, algún tipo de actividad catalítica. Entre los ejem-  
plos de tales diluyentes se incluyen arcillas. Adicionalmente y alternativamente, los precursores del componente de  
hidrogenación se pueden co-triturar con la mezcla, tal como se discutirá con detalle de aquí en adelante.

65

Hay que hacer notar también que la producción del catalizador y soporte de catalizador en forma de extrudato,  
aunque es sin duda el método más preferido, no es aún sino una opción disponible para los especialistas en el área.  
El catalizador y su soporte se pueden producir también como tabletas, gránulos, esferas y píldoras, según se desee,

## ES 2 275 117 T3

por cualquiera de los métodos conocidos para combinar zeolitas con un componente de óxido refractario inorgánico poroso.

5 El soporte de catalizador contiene típicamente, sobre base seca, menos de 50% en peso, preferiblemente menos de 30% en peso y, más preferiblemente, menos de 15% en peso de beta-zeolita modificada siendo el resto un aglutinante óxido inorgánico refractario, amorfo.

10 El catalizador contiene uno o más componentes de hidrogenación que contienen metales seleccionados del grupo que consiste en Grupo VIB y/o Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, estando tales componentes típicamente en la forma de metales libres o de sus respectivos óxidos y sulfuros, siendo los dos últimos los más preferidos. Tal como aquí se utiliza "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la versión encontrada en el interior de la tapa del Manual "Handbook of Chemistry and Physics", 59ª Edition, publicado en 1979 por Chemical Rubber Company. Se pueden utilizar los metales del grupo del platino (o metales nobles) del Grupo VIII, pero la preferen-  
15 níquel el más preferido de todos ellos. De los metales del grupo VIB, los preferidos son molibdeno y wolframio, siendo el wolframio el más preferido. El catalizador más preferido contiene tanto componente de metal no-noble del Grupo VIII como componente de metal del Grupo VIB, y más preferiblemente níquel y wolframio en combinación.

20 Los catalizadores de hidrocrqueo utilizados en la invención contienen al menos 0,2% en peso de los componentes de hidrogenación calculados como metales. Si se utilizan metales nobles, los componentes de hidrogenación están presentes generalmente en una proporción relativamente baja, por ejemplo 0,2 a 2% en peso. Para los metales de bases o no nobles, las proporciones son por lo general más altas. Los componentes metal no noble del Grupo VIII se emplean típicamente en proporciones entre 2 y 15% en peso, preferiblemente entre 3 y 10% en peso, calculado  
25 como el respectivo monóxido. El componente metal del Grupo VIB se emplea por lo general en proporciones de 5 a 35% en peso, preferiblemente en el intervalo de 8 a 30%, calculado como el respectivo trióxido. Hay que hacer notar que las proporciones dadas antes para los componentes de metal de hidrogenación se refieren al catalizador acabado, mientras que las proporciones expresadas antes para las partículas de beta-zeolita modificada son valores en ausencia del componente de metal de hidrogenación, es decir para el soporte del catalizador solamente. Para los  
30 propósitos de esta invención, el término "soporte de catalizador" se define como todo material del catalizador excepto los componentes de metal de hidrogenación.

Los componentes de hidrogenación se pueden incorporar al catalizador por cualquiera de los muchos caminos conocidos en el área técnica de combinación de componentes de hidrogenación con soportes de catalizador que  
35 tienen zeolitas. Uno de estos métodos es preparar primero el soporte del catalizador, por ejemplo, como un extrudato que contiene beta-zeolita y un óxido inorgánico refractario amorfo en forma calcinada y posterior impregnación del soporte de catalizador con soluciones que contienen el (los) metal(es) deseado(s) en forma disuelta. La calcinación al aire, típicamente en ausencia de vapor añadido a una temperatura elevada, por ejemplo por encima de 425°C, preferiblemente por encima de 475°C, produce el catalizador que contiene los metales deseados en forma de óxidos.  
40 Asimismo, en otro modo de realización, el (los) metal(es) deseado(s) se introducen por co-triturado de un compuesto que contienen tal(es) metal(es) con la mezcla de óxido amorfo de beta-zeolita, que se ha descrito antes, seguido del conformado (por ejemplo extrusión a través de una boquilla), secado y calcinado en ausencia substancial de vapor, por ejemplo, a una temperatura entre 425° y 550°C para producir la forma de óxido del catalizador. Para un catalizador preferido, el co-triturado se efectúa con heptamolibdato de amonio como fuente de molibdeno y nitrato de níquel como  
45 fuente de níquel, introduciéndose generalmente ambos compuestos en la mezcla de trituración en forma de solución acuosa. Se pueden introducir de la misma manera otros metales en forma acuosa disuelta, y asimismo, no metales, por ejemplo, fósforo.

Los catalizadores, que contienen componentes de hidrogenación en la forma de óxido como se ha descrito antes,  
50 se tratan por lo general para convertir los metales a forma sulfuro antes de utilizar los catalizadores en hidrocrqueo. Esto se puede llevar a cabo pre-sulfurizando el catalizador antes de su uso a una temperatura elevada, por ejemplo, 150 a 375°C con, por ejemplo, una mezcla que consiste en 10 por ciento en volumen de H<sub>2</sub>S y 90 por ciento en volumen de H<sub>2</sub>. Alternativamente, el catalizador puede pre-sulfurarse aparte por diversos procedimientos de sulfuración; como ilustración véase "Sulphicat": "Offsite Presulphiding of Hydroprocessing Catalyst from Eurocat" "Sulphicat": Pre-  
55 sulfuración por separado de Catalizadores de hidrotreatmento de Eurocat) por J.H. Wilson y G. Berrebi, Catalysts 87, Studies in Surface Science and Catalyst #38, página 393. Alternativamente la sulfuración se realiza *in situ*, es decir, por utilización del catalizador en la forma de óxido para hidrocrqueo de un material de alimentación de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre en condiciones de hidrocrqueo que incluyen temperatura y presión elevadas y la presencia de hidrógeno.

60 Los catalizadores de hidrocrqueo para utilizarlos de acuerdo con la presente invención son útiles en la conversión de una amplia variedad de materiales de alimentación hidrocarburo a un producto de hidrocarburo de punto de ebullición y/o peso molecular medio más bajo. Los materiales de alimentación que pueden ser sometidos a hidrocrqueo por los métodos de la invención incluyen todos los aceites minerales y aceites sintéticos (por ejemplo aceite de esquistos, productos de arenas bituminosas, etc.) y fracciones de los mismos. Entre los materiales de alimentación ilustrativos se incluyen gasóleos de producción directa, gasóleos de vacío, gasóleos de coquizadora y destilados de desintegrador catalítico. El material de alimentación de hidrocrqueo típico, sin embargo, contiene una proporción substancial de componentes, habitualmente al menos 50 por ciento en volumen, frecuentemente al menos 75% en volumen de punto

## ES 2 275 117 T3

de ebullición por encima del punto final deseado de los productos, cuyo punto final estará típicamente en el intervalo de 340°C a 425°C.

Para conseguir los mejores resultados en el hidrocraqueo, se empleará el catalizador según la invención como un lecho fijo de partículas catalíticas en un recipiente de reactor de hidrocraqueo en que el hidrógeno y el material de alimentación se introducen y se hacen pasar en una dirección descendente. Las condiciones de operación en el recipiente de reactor se eligen de manera que el material de alimentación se convierte en destilados medios de punto de ebullición en el intervalo de 150°C a 425°C. El aceite sin convertir, por ejemplo hidrocarburos que hierven a una temperatura superior a la de la fracción de destilados medios, se puede utilizar para la producción de material de mezcla de fracciones de aceites lubricantes, materiales de alimentación fluidos de la instalación de desintegración catalítica o material de alimentación etileno de la instalación de desintegración catalítica. Las condiciones exactas requeridas en una situación dada dependerán de la naturaleza del material de alimentación, la composición del catalizador particular utilizado, y del (de los) producto(s) deseados. En general, las condiciones de operación para el hidrocraqueo estarán dentro de los siguientes intervalos usuales y preferidos.

TABLA 1

Condiciones	Usuales	Preferidas
Temperatura, °C	230-455	260-430
Presión, MPa	4-30	5-20
Velocidad LHSV, por hora	0,3-5,0	0,5-3,5
H <sub>2</sub> /material, Nm <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	200 – 2000	500-1500

La anterior Tabla 1 muestra las condiciones de hidrocraqueo adecuadas y preferidas para una operación en una sola etapa o para cada etapa de una operación en dos etapas. Ha de entenderse, sin embargo, que las condiciones de operación de las dos etapas en un proceso en dos etapas no tienen que ser necesariamente idénticas. De hecho, como se ha mencionado antes, la principal diferencia en las condiciones de los dos recipientes de reactor de hidrocraqueo de la operación en dos etapas es la presencia de cantidades substanciales de amoníaco frecuentemente superiores a 2000 ppm en volumen en la primera etapa y su ausencia esencial, es decir, de menos de 200 ppm en volumen y preferiblemente menos de 20 ppm en volumen en el segundo, lo que permite condiciones menos severas en la segunda etapa. Puede haber, sin embargo, otras diferencias en condiciones en cualquier situación particular.

Basado en los datos disponibles actualmente, los catalizadores para utilización en la invención, cuando se compara con catalizadores de zeolita Y de similar AI (índice de acidez) de NH<sub>3</sub> y AI de IEC, se encuentra que son substancialmente más selectivos para la producción de destilados medios. Estas y otras conclusiones quedan probadas en los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

El parámetro clave para definir las zeolitas se mide por las siguientes técnicas:

#### *Desorción programada de temperatura de amoníaco (TPD de NH<sub>3</sub>)*

Se calienta una muestra de 0,1 g de zeolita en atmósfera de helio a 500°C durante 2 horas. La zeolita pretratada se enfría luego a 150°C. La muestra se satura entonces a esta temperatura con una mezcla de 2 por ciento en volumen de amoníaco en helio durante media hora. Se purga entonces la zeolita saturada con helio durante 2 a 3 horas. Inmediatamente después de este período, el gas de salida se dirige a un matraz de burbujeo que contiene 100 ml de una solución de ácido bórico 0,65 N y 100 ml de agua con el fin de recoger el amoníaco desabsorbido, mientras se eleva la temperatura a 850°C con un gradiente de temperatura de 10°C/minuto. Se valora entonces la solución de ácido bórico con solución de HCl 0,01 N hasta que el pH es igual a 4,90. En este punto, las cantidades de HCl añadidas igualan a la cantidad de NH<sub>3</sub> desabsorbido desde la muestra de zeolita, y la acidez se expresa como mmoles de NH<sub>3</sub> desabsorbidas por gramo de muestra después de la determinación.

#### *Capacidad de intercambio de iones (IEC)*

Se ponen en contacto 10 gramos de zeolita tres veces a 25°C durante un período de 1 hora cada vez con solución acuosa fresca de intercambio de iones que contiene 10 g de NaCl por litro de solución (se emplean 100 ml de solución para cada gramo de zeolita). Después de este contacto, se pone en contacto la zeolita durante una hora con 100 ml de agua pura caliente por cada gramo de zeolita (60-70°C) con el fin de eliminar el exceso de sodio. Se determina entonces el contenido de sodio después de la calcinación a 600°C y se expresa como capacidad de intercambio de iones.

## ES 2 275 117 T3

### Índice de acidez TPD de NH<sub>3</sub> (AI-NH<sub>3</sub>)

El AI (índice de acidez) de NH<sub>3</sub> se define como la cantidad de moles de NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita (medido por el método de TPD de NH<sub>3</sub>) de la zeolita utilizada en el soporte de catalizador multiplicado por el porcentaje en peso de la zeolita en el soporte de catalizador normalizado por un soporte de catalizador que contiene 1% en peso de una beta-zeolita patrón (CP 814E de Zeolyst International) que tiene una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de 25 y una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,90 mmoles NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita (todo sobre la base de peso en seco).

$$AI - NH_3 = \frac{(\text{moles } NH_3/\text{g zeolita}) * (\text{contenido de zeolita en soporte catalizador, \%p})}{(\text{mmoles } NH_3/\text{gramo beta - zeolita patrón}) * (1\% \text{ en peso})}$$

### Índice de acidez capacidad de intercambio ionico (IEC-AI)

El IEC-AI se define como la cantidad de ppm en peso de sodio en la zeolita (medido por el método de IEC (capacidad de intercambio de iones)) utilizada en un soporte de catalizador multiplicada por el porcentaje en peso de zeolita en el soporte de catalizador normalizado según un soporte de catalizador que contiene 1% de una beta-zeolita patrón (CP 814E de Zeolyst International) que tiene una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de 25 y una IEC de 18.500 ppm en peso de sodio (todo sobre la base de peso en seco).

$$AI - IEC = \frac{(\text{ppm en p. de sodio}) * (\text{contenido de zeolita en soporte catalizador, \%p})}{(\text{ppm en peso en beta - zeolita patrón}) * (1\% \text{ en moles})}$$

### Ejemplo 1

Se preparó un catalizador por mezcla de 10% en peso de una beta-zeolita comercialmente disponible que tiene una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de aproximadamente 1500, una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,077 mmoles NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 630 ppm en peso de sodio con 35% en peso de sílice-alúmina amorfa (tipo alto en alúmina) y 55% en peso de alúmina gamma. La mezcla resultante se extruyó para formar extrudatos de 1/16". Los extrudatos se secaron y calcinaron a 550°C durante 2 horas al aire. Los extrudatos calcinados se impregnaron con una solución acuosa que contenía nitrato de níquel y meta-wolframato de amonio. Se secaron los extrudatos húmedos y se calcinaron a 550°C durante 2 horas al aire. El catalizador final contenía 6% en peso de óxido de níquel (NiO) y 22% en peso de óxido de wolframio (WO<sub>3</sub>) (todo sobre la base de peso seco).

### Ejemplos 2-4

Se prepararon los tres catalizadores de los Ejemplos 2-4 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que se utilizaron otras beta-zeolitas. En el Ejemplo 2, se utilizó una beta-zeolita comercialmente disponible que tenía una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de aproximadamente 500, una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,092 mmoles NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 2000 ppm en peso de sodio. En el Ejemplo 3, se utilizó una beta-zeolita comercialmente disponible con una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de aproximadamente 300, una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,151 mmoles NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 2870 ppm en peso de sodio. En el Ejemplo 4, se utilizó una beta-zeolita comercialmente disponible que tenía una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de aproximadamente 100, una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,236 mmoles NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 5630 ppm en peso de sodio.

### Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo)

Se trató con vapor una muestra de un tipo de zeolita Y comercialmente disponible en un vapor al 100% durante dos horas a 750°C resultando una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,089 mmoles de NH<sub>3</sub>/g de zeolita y una IEC de 1630 ppm en peso de sodio. Una porción de esta zeolita modificada Y se mezcló con 74% en peso de sílice-alúmina amorfa (tipo alto en alúmina) y 20% en peso de gamma alúmina para obtener una mezcla que contenía 6% en peso de la zeolita Y modificada, se extruyó la mezcla, se calcinó e impregnó como en el Ejemplo 1.

### Ejemplo 6

(Ejemplo comparativo)

Se preparó un catalizador de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 5 excepto en que se utilizó una zeolita tipo Y comercialmente disponible que tenía una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> especificada de aproximadamente 15, una TPD de NH<sub>3</sub> de 0,118 mmoles NH<sub>3</sub>/gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 2105 ppm en peso de sodio.

## ES 2 275 117 T3

### Ejemplo 7-8

(Ejemplos comparativos)

5 Se prepararon catalizadores de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1 excepto en que se reemplazó el componente beta-zeolita por zeolita Y. En el Ejemplo 7 se utilizó un tipo de zeolita Y comercialmente disponible con una relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  especificada de aproximadamente 55, una TPD de  $\text{NH}_3$  de 0,229 mmoles  $\text{NH}_3$ /gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 5990 ppm en peso de sodio. En el Ejemplo 8, se utilizó un tipo  
10 de zeolita Y comercialmente disponible que tenía una relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  especificada de aproximadamente 30, una TPD de  $\text{NH}_3$  de 0,428 mmoles  $\text{NH}_3$ /gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 9570 ppm en peso de sodio.

Las propiedades del soporte de catalizador con el AI- $\text{NH}_3$  y el AI - IEC de los Ejemplos 1-8 se dan en la Tabla 2. La zeolita utilizada en los ejemplos se adquirió en Tosoh Corporation Zeolyst International.

15

### Ejemplo 9

Los catalizadores de los Ejemplos 1-8 se ensayaron bajo las condiciones siguientes. Antes del ensayo, el catalizador se sulfuró en la presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 150°C a 360°C. La alimentación  
20 A (cuyas propiedades se dan en la Tabla 3) se hizo pasar de una vez a través de un reactor isotérmico que contenía partículas de catalizador mezcladas uniformemente con carborundo. El catalizador se ensayó en las siguientes condiciones de operación: velocidad espacial LHSV de 0,5-1,0  $\text{h}^{-1}$ , presión total 14,2 MPa, y un gas hidrógeno/relación de alimentación de 1500-1800 NI/l. Se ajustó la temperatura del reactor para proporcionar una conversión de 75% en peso de la fracción de >350°C en el material de alimentación. La temperatura requerida para obtener el deseado  
25 nivel de conversión era de 380-400°C. La selectividad para productos destilados medios se midió como la fracción del porcentaje de 360°C menos la fracción producto de punto de ebullición 160-360°C. La conversión y la selectividad se calcularon por análisis del intervalo de ebullición de cromatografía de gases del producto según ASTM D 2887.

Los resultados del ensayo de todos los catalizadores se dan en la Tabla 4. Los datos de la Tabla 2 y la Tabla 4 y las  
30 Figuras 1-2 muestran una comparación de catalizadores que contienen beta-zeolita modificada frente a catalizadores que contienen zeolita Y. Los catalizadores utilizados en la invención son muy superiores en cuanto a selectividad para destilados medios. Los datos revelan también que los catalizadores tenían excelentes actividades de desnitrógenación y desulfuración. El punto de fluidez crítica del corte de productos de >360°C comparado con el punto de fluidez crítica de la misma fracción en el material de alimentación se redujo significativamente durante el procesado.

35

### Ejemplo 10

(Ejemplo comparativo)

40 Se preparó un catalizador de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1 conteniendo 10% en peso de una zeolita tipo Y comercialmente disponible que tenía una relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  especificada de aproximadamente 15, una TPD de  $\text{NH}_3$  de 0,118 mmoles  $\text{NH}_3$ /gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de iones (IEC) de 2105 ppm en peso de sodio resultando un AI- $\text{NH}_3$  de 1,331 y un AI-IEC de 1.249.

### Ejemplo 11

Se mezcló una beta-zeolita comercialmente disponible que tenía una relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  especificada de  
aproximadamente 300, una TPD de  $\text{NH}_3$  de 0,151 mmoles  $\text{NH}_3$ /gramo de zeolita y una capacidad de intercambio de  
50 iones (IEC) de 2870 ppm en peso de sodio resultando un AI- $\text{NH}_3$  de 1,174 y un AI-IEC de 1,086 con sílice-alúmina amorfa al 38% en peso (tipo alto en alúmina) y 55% en peso de gamma alúmina para obtener zeolita al 7% en peso en el soporte de catalizador. Los extrudatos se calcinaron y se impregnaron como en el Ejemplo 1. La zeolita utilizada en los ejemplos se había adquirido en Tosoh Corporation Zeolyst International.

### Ejemplo 12

55

Se ensayaron los catalizadores preparados en los Ejemplos 10 y 11 siguiendo el procedimiento dado en el Ejemplo 9 excepto en que se utilizó el material de alimentación B con las propiedades dadas en la Tabla 3. La zeolita utilizada en los ejemplos había sido adquirida en Tosoh Corporation Zeolyst International.

60 El ensayo del catalizador que contenía zeolita Y preparada en el Ejemplo 10 con un AI- $\text{NH}_3$  de 1,311 y un AI-IEC de 1,249 dio el resultado de una selectividad para destilado medio de 69,1%. El catalizador preparado en el Ejemplo 11 que contenía beta-zeolita con un AI- $\text{NH}_3$  de 1,174 y un AI-IEC de 1,086 dio el resultado de una selectividad para destilado medio de 71,9%.

65 El Ejemplo 12 ilustra que el catalizador que contiene beta-zeolita utilizado según la presente invención es claramente más selectivo para destilado medio sobre un segundo material de alimentación que el catalizador basado en zeolita Y con similar AI- $\text{NH}_3$  y AI-IEC.

# ES 2 275 117 T3

TABLA 2

*Propiedades de zeolitas y catalizadores*

Ejemplo	Tipo de zeolita	Al-NH <sub>3</sub> (% en peso)	Al-IEC (% en peso)
1	beta	0,856	0,341
2	beta	1,022	1,081
3	beta	1,678	1,551
4	beta	2,622	3,043
5	Y	0,593	0,529
6	Y	0,787	0,683
7	Y	2,544	3,243
8	Y	4,759	5,173

# ES 2 275 117 T3

TABLA 3

*Propiedades del material de alimentación*

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Alimentación A	Alimentación B
Peso específico	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
Aromáticos, IP-391, % en peso	12,9	15,4
Mono	5,1	4,6
Di	6,6	6,1
Tri+	30	30
Punto de fluidez crítica, D-5949, °C	13,79	11,5
Viscosidad @ 40°C, cSt	3,229	3,506
Viscosidad @ 50°C, cSt		
Viscosidad @ 100°C, cSt		
<u>Destilación, °C, D-2887</u>		
IBP/5	168/26	209/274
10/20	4	308/344
30/40	296/32	366/383
50/60	6	399/413
70/80	354/37	425/437
90/95	1	451/462
FBP	387/40	489
	2	
>360°C, % en peso	416/43	72,6
	2	
corte de >360°C	456/47	
Punto de fluidez crítica, D-5949, °C	7	
Peso específico	514	
	66,7	
	36	
	0,8869	

# ES 2 275 117 T3

TABLA 4  
*Resultados del ensayo*

Ejemplo	Material de alimentación	Selectividad para destilados medios 160°-360° C	Punto de fluidez crítica > 360°C	Nitrógeno de producto	Azufre de producto
1	A	73,9%	0°C	<1 ppm en peso	1 ppm en peso
2	A	73,9%	-1°C	<1 ppm en peso	2 ppm en peso
3	A	69,2%	7°C	<1 ppm en peso	4 ppm en peso
4	A	65,2%	7°C	<1 ppm en peso	3 ppm en peso
5	A	69,4%			
6	A	69,4%			
7	A	66,6%			
8	A	62,5%			

**REIVINDICACIONES**

5 1. Procedimiento para la preparación de destilados medios por conversión selectiva de un material de alimentación que contiene hidrocarburos bajo condiciones de hidrocrqueo con un catalizador de conversión de hidrocarburos que comprende uno o más componentes de hidrogenación sobre un soporte que consiste en una beta-zeolita y un óxido inorgánico amorfo, teniendo la beta-zeolita una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de al menos 50, y comprendiendo el óxido inorgánico amorfo (a) uno o más seleccionados entre alúmina y sílice-alúmina, o (b) una dispersión heterogénea de partículas de sílice-alúmina finamente divididas en una matriz de alúmina, teniendo el soporte una Capacidad de Intercambio de ión de menos de 3,7.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el soporte tiene un Índice de Acidez de TPD- $\text{NH}_3$  de menos de 3,5.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que el Índice de Acidez de TPD- $\text{NH}_3$  es inferior a 2,3 y/o el Índice de Acidez-Capacidad de Intercambio de Ión es inferior a 2,7.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la beta-zeolita tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de al menos 100.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el uno o más componentes de hidrogenación se selecciona de elementos del grupo VIII y/o Grupo VI B.

25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde los componentes de hidrogenación se seleccionan del grupo que consiste en wolframio, molibdeno, níquel y combinación de ellos.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde los componentes de hidrogenación son una combinación de níquel y wolframio.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el soporte comprende menos del 50 por ciento en peso de beta-zeolita y al menos 50% en peso de óxido inorgánico amorfo.

35

40

45

50

55

60

65

Selectividad frente a AI de NH3

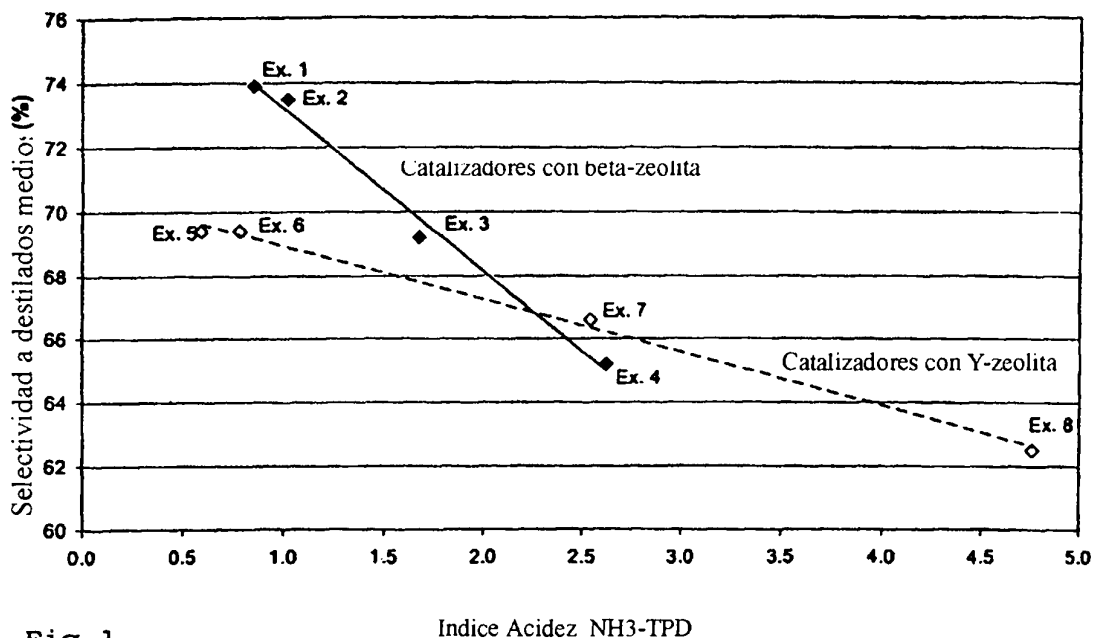


Fig. 1

Selectividad frente a AI -IEC

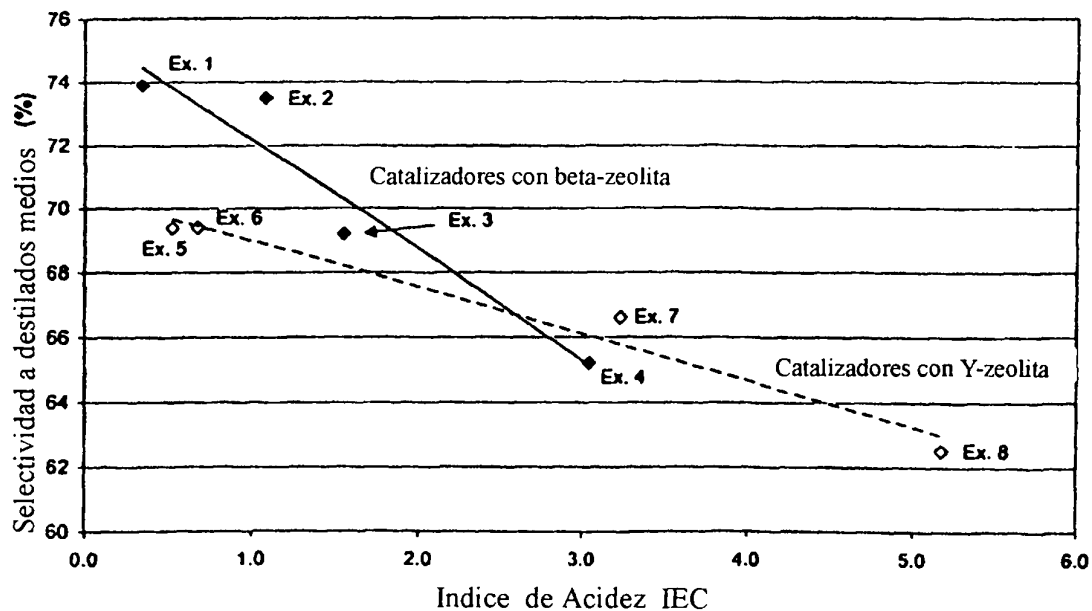


Fig. 2