COMPOSICIONES DE CATALIZADOR METALOSILICATO (MSC), MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y MÉTODOS DE USO EN EL MEJORAMIENTO PARCIAL DE MATERIAS PRIMAS DE HIDROCARBUROS

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a (micro y/o meso) composiciones de catalizador metalosilicato (MSC), métodos de preparación de esas composiciones y métodos de uso de esas composiciones en el mejoramiento parcial catalítico de materias primas de hidrocarburos.

Generalmente, las composiciones incluyen combinaciones bi- o tri-metálicas de cerio, níquel, cobre y zinc dentro de una estructura de silicato micro poroso y/o mesoporoso. Estructuras adecuadas de silicato son por ejemplo: a) estructuras de silicato incluyendo cualquier estructura microporosa de silícea con un tamaño de poro menor que 2 nanómetros, por ejemplo, las estructuras silíceas de MFI, MEL, MTW, FER, MEI, MTT, MWW, STT, SGT o RTE (utilizando las reglas de código de tres letras establecido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada– IUPAC – en 1978 [1] y adoptadas para cada tipo de estructura por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA)) b) cualquier estructura mesoporosa siliciosa ordenada (OMS) con tamaños de poro entre 2 y 50 nm según se define por la IUPAC y que se refieren usualmente en la

literatura mediante códigos de letras que pueden ser seguidos por un número [2] como las estructuras SBA-15, SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, MCM-41, MCM-48, MCM-50, MSU, TLCT o CMK, c) cualquier estructura mesoporosa silícea desordenada (DMS) y d) combinaciones de estructuras micro y mesoporosas. La invención además describe materiales catalíticos compuestos de una estructura de silicato poroso, como se describe anteriormente y dopado con una combinación de metales incluyendo el Ce-Ni, Ce-Cu, Ce-Zn, Ce-Ni-Cu, Ce-Ni-Zn o Ce-Cu-Zn, que se incorporan en un gel de síntesis de la estructura de silicato cristalino o amorfo.

Los materiales catalíticos se preparan con fuentes adecuadas de cada componente e incluyen los pasos de la preparación de un gel amorfo; permitiendo que el gel amorfo sufra una transformación de reacción hidrotérmica adecuada para generar un sólido amorfo cristalino o un sólido amorfo mesoporoso ordenado o desordenado o una combinación de todos ellos dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas.

Además, la invención se refiere a métodos para procesar hidrocarburos producidos, tales como bitumen o petróleos pesados, así como procesos catalíticos para facilitar la reducción del número de ácido total (TAN), viscosidad, densidad, contenido de azufre, o cualquier

combinación de los mismos, en los hidrocarburos producidos. La invención describe además el uso de las composiciones de material en procesos de extracción catalítica de vapor de Número de Ácido Total (TAN) presentes en las materias primas de hidrocarburos o la eliminación catalítica asistida por CO_2 de TAN en los hidrocarburos.

La presente invención además se refiere a composiciones sintéticas novedosas incluyendo combinaciones de molibdeno y/o carburos de tungsteno con sólidos adecuados como hidrotalcitas, hidrotalcitas dopadas con metal, piroxenos, piroxenos dopados con metal, arcillas, arcillas dopadas con metal, zeolitas, zeolitas dopadas con metal, sílices, sílices dopadas con metal, alúminas, alúminas dopadas con metal, sílice-alúminas, sílice-alúminas dopadas con metal, óxidos metálicos y mezclas de los mismos. Tales composiciones sintéticas novedosas se preparan con fuentes adecuadas de cada componente e incluyen las etapas de preparación de un precursor de carburo amorfo; permitiendo que el precursor de carburo amorfo experimente una transformación de reacción térmica adecuada para generar carburos de molibdeno y/o de tungsteno nanocristalinos; la incorporación del carburo nano-cristalino en portadores adecuados como hidrotalcitas, hidrotalcitas dopadas con metal, piroxenos, piroxenos dopados con metal, arcillas, arcillas dopadas con metal,

zeolitas, zeolitas dopadas con metal, sílices, sílices dopadas con metal, alúminas, alúminas dopadas con metal, sílice-alúminas, sílice-alúminas dopadas con metal, óxidos metálicos y mezclas de los mismos; unir las composiciones de materiales en formas y tamaños adecuados para su uso en lechos catalíticos.

La invención además describe el uso de las composiciones sintéticas novedosas en procesos de craqueo catalítico de vapor para la mejora de las materias primas de hidrocarburos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los hidrocarburos producidos, y en particular, los hidrocarburos pesados tales como el bitumen, a menudo se someten a uno o más procesos de mejora entre las etapas de producción de campo y producto comercial. Esto es porque varios hidrocarburos producidos a menudo tienen una o más propiedades indeseables que interfieren con su transporte y/o uso como materia prima en diversos procesos de refinación. Por ejemplo, los hidrocarburos producidos pueden ser ácidos (es decir, tiene TAN alto (número de ácido total)), que puede causar daños a la producción, transporte y equipo de proceso e interferencia. Los hidrocarburos producidos tales como el bitumen también pueden ser viscosos, densos, o tener una relativamente baja

gravedad API (American Petroleum Institute), que puede impedir o complicar las operaciones de transporte y procesamiento. Los hidrocarburos producidos también pueden contener azufre (por ejemplo, en la forma de H_2S o mercaptanos), para los cuales los hidrocarburos producidos necesitan a menudo ser tratados para cumplir con las emisiones reguladoras o los requisitos de la disposición de la basura y las especificaciones de la tubería para el transporte del petróleo. Como tal, los pasos del proceso para reducir el TAN, la viscosidad, la densidad o el azufre contenido representan procesos de mejoramiento comunes en la industria petrolera. Los hidrocarburos producidos con TAN reducido, viscosidad reducida, reducida densidad, contenido de azufre reducido, o cualquier combinación de éstos, puede considerarse como mejorados o parcialmente mejorados, y así puede ser un producto más valioso en comparación con el hidrocarburo producido en bruto recuperado del depósito.

La corrosión de los componentes metálicos derivados de los ácidos orgánicos presentes en los flujos de hidrocarburos producidos es un fenómeno indeseable estudiado inicialmente en relación con los lubricantes y los efectos de los ácidos orgánicos en las superficies metálicas [1 - 3]. Se han realizado estudios detallados en cuanto a motores de aviones y el considerable efecto que

las fallas de metal pueden plantear en estas áreas [4]. La acidez se determina rutinariamente por la titulación de componentes ácidos con KOH, siguiendo los procedimientos estándar para la determinación de TAN (Número de Ácido Total) [5]. El petróleo, particularmente petróleo pesado y bitumen, puede tener cantidades sustanciales de compuestos ácidos [6]. Las especies típicas de ácidos presentes en los petróleos en diferentes proporciones son carboxílicos, fenoles, mercaptanos y sulfonas.

Las principales especies ácidas encontradas en algunos cortes de destilación de petróleo pesado/extra-pesado pertenecen a las familias de ácidos carboxílicos (aproximadamente 50-60% en peso) y fenólicos (aproximadamente 10-20% en peso) [8]. Es ampliamente aceptado que los petróleos o fracciones derivadas que tienen un TAN superior a aproximadamente 0.5 mg KOH/g de muestra son "Ácidos" y pueden ser propensos a causar problemas de corrosión en instalaciones de acero [7], y pueden contener una alta concentración de ácidos nafténicos (NA) que pueden afectar negativamente la fiabilidad y las operaciones de las refinerías. Los problemas comúnmente divulgados pueden incluir corrosión, fallas de desalación, ensuciamiento, envenenamiento del catalizador, degradación de producto y/o descarga ambiental, entre otros. Por esta razón, crudos con TAN alto (mayor a aproximadamente 1 mg

KOH/g de muestra, que por lo general es caracterizado como un crudo ácido) estarían sujetos a un descuento. Sin embargo, una clara correlación entre el TAN, la corrosividad y los ácidos carboxílicos ha demostrado ser difícil de encontrar, probablemente porque las moléculas ácidas en cada petróleo pueden variar como resultado de su origen, la ruta de maduración geoquímica y otros fenómenos como degradación bacteriana, oxidación aire/agua y los artefactos derivados de las operaciones de producción [7, 8]. Los hallazgos sugieren que las fracciones ácidas enteras contienen la mayor parte del potencial corrosivo [9]. Una compleja historia de llenado/biodegradación puede ser responsable de tales altos números de TAN en el bitumen [9].

La corrosión nafténica puede ser particularmente importante alrededor de la temperatura de ebullición de los compuestos ácidos responsables del fenómeno. Estos compuestos normalmente maximizan su concentración en el rango de Gasóleo de Vacío (Vacuum Gas Oil-VGO), pero su distribución puede variar de petróleo a petróleo. Las Figuras 1(A) y 1(B) presentan la evolución del TAN con rango de ebullición de la fracción, junto con otras propiedades para dos muestras diferentes de petróleos pesados de la América del Sur. Los resultados muestran la

concentración TAN discutida previamente en fracciones de destilación de gasóleo.

Varios métodos han sido empleados para reducir el TAN y pueden incluir, por ejemplo, lavado cáustico para eliminar ácidos nafténicos en gasolina y queroseno. Sin embargo, este enfoque puede fallar cuando se aplica a materias primas más pesadas con TAN alto debido a la formación de emulsiones muy estables. Un enfoque de refinerías implica reaccionar el contenido de ácido con alcoholes para reducir el TAN; sin embargo, este proceso es reversible, lo que puede disminuir su eficacia una vez que el petróleo se trata/refina adicionalmente. Los ácidos pueden ser destruidos por tratamiento térmico o agrietamiento para generar gas dióxido de carbono y bajo contenido de hidrocarburos ácidos, sin embargo, pueden ocurrir algunas reacciones secundarias indeseables que dan lugar a la formación de sedimentos y resina que afectan negativamente al valor del crudo. La adsorción en superficies sólidas y el uso de la extracción con disolvente pueden ser también enfoques para extraer ácidos nafténicos del petróleo; sin embargo, las pérdidas en las ganancias debidas a la reducción global del volumen pueden hacer que tales procesos no sean atractivos. Generalmente, los tratamientos y procesos para reducir el alto contenido

de ácido de hidrocarburos producidos añaden tiempo y gastos de transporte y las operaciones de refinación.

Eliminar totalmente la acidez presente en un petróleo crudo generalmente se considera difícil y costoso. Debido a que la distribución de TAN se centra generalmente en la fracción VGO, el fraccionamiento de petróleo pesado para tratar por separado la corriente más ácida puede requerir cortar el gasóleo pesado atmosférico y todo el gasóleo de vacío (aproximadamente 280 – 540°C). Si el objetivo fuera alcanzar un TAN menor a aproximadamente 1 mg KOH/g de petróleo, una reducción media del TAN de la fracción procesada superior a aproximadamente el 80% puede ser necesaria en este caso. Para la mayoría de los petróleos pesados, esto implicaría tratar aproximadamente el 40% del petróleo. Teniendo en cuenta las distribuciones de propiedades, el fraccionamiento del petróleo pesado para tratar separadamente la corriente más ácida requeriría cortar el gasóleo atmosférico de ~250°C + y todo el VGO.

Para un petróleo crudo medio, el mismo objetivo de reducción del TAN para el petróleo entero implicaría cortar la totalidad de la fracción ~220°C+, y tratar prácticamente el petróleo entero (aproximadamente 90% de él), con niveles de reducción de TAN de aproximadamente 65% y, por lo tanto, menor severidad.

La reducción del TAN para petróleos crudos ácidos se ha estudiado con base ya sea en la eliminación de ácido a través de adsorción sobre sorbentes sólidos o vía su descomposición catalítica mejorada, más típicamente a través de hidroprocesamiento [11]. Se describieron catalizadores soportados que contenían metales activos de Ba, Sr, Cu, Ag y Ni para la reacción de descarboxilación de compuestos pequeños (es decir, 6-7 átomos de carbono) que contienen ácidos nafténicos/aromáticos, con conversiones apreciables reportadas en algunos casos hasta el 98% (como CO_2 desarrollado) (ver Figura 1) [11].

Además, se ha reportado la eliminación de ácidos sobre sales metálicas (carbonatos de Na y K y borato de Na), sin embargo, utilizando grandes cantidades (20% en peso) de estos sólidos [12], lo cual se considera adecuado para fines académicos, pero no para aplicaciones industriales. También se ha propuesto un sólido industrial, un catalizador de FCC gastado, para la reducción de TAN, también en una gran proporción relativa de sólido/muestra = 5/1 [13A]. La reducción de TAN usando adsorbente sólido se ha llevado a cabo usando MgO y CaO; sin embargo, los niveles de reducción determinados se han considerado bajos (es decir, aproximadamente 23% de reducción de TAN en 30 minutos a 360°C y 361 bar, resultados no publicados), la razón aparente es la competencia para los sitios de

adsorción a partir de moléculas más pesadas. La reacción bajo el efecto de compuestos de transferencia de hidrógeno ya descritos en la bibliografía de patentes [14A] se ha considerado como otra alternativa verosímil para eliminar componentes ácidos de corrientes de hidrocarburos, sin embargo, esta ruta no escaparía de la desactivación y la competencia de moléculas pesadas presentes en la materia prima, que eventualmente reduciría los beneficios de TAN y desactivaría los sitios catalíticos

La separación de la fracción ácida puede realizarse en dos pasos, por ejemplo, mediante un procedimiento antiguo usado en las refinerías de Shell Oil Company [15A]. Este proceso consiste en extender una solución de NaOH dentro de una columna de destilación al vacío para formar sales orgánicas con capacidad tensioactiva (emulsificación), que permite separar la fracción de emulsión más pesada dentro de depósitos electrostáticos en línea, de los cuales los ácidos nafténicos son obtenidos y purificados posteriormente por tratamiento con ácido sulfúrico concentrado. Este proceso requeriría, además de la inversión en una unidad de destilación al vacío, el manejo masivo de sustancias químicas peligrosas, el tratamiento de agua adicional y la disposición de una corriente de ácido nafténico de TAN extremadamente alto (típicamente > 25mgKOH/g de petróleo). Este proceso ha sido

descontinuado de las refinerías desde fines del siglo pasado debido a las dificultades operativas causadas por emulsiones inversas y problemas ambientales.

Como se señaló anteriormente, ha sido difícil lograr una reducción del TAN en los hidrocarburos producidos, como el bitumen de Athabasca completo, con una inversión reducida, disminuida y/o mínima en instalaciones *in situ*. Evitar, reducir o minimizar los procesos que implican la separación por destilación [10] son de interés, debido a los altos costos de inversión, los altos gastos de capital y la mayor complejidad que estas operaciones pueden implicar para la operación de campo. La reducción del TAN usando adsorbente sólido se ha llevado a cabo usando MgO y CaO; sin embargo, los niveles de reducción determinados se han considerado bajos (es decir, reducción del TAN de aproximadamente 23% en 30 minutos a 360°C y 361 bar), utilizando un adsorbente de MgO desarrollado comercialmente, con una razón aparente de competencia para los sitios de adsorción a partir de moléculas más pesadas.

La reacción bajo el efecto de compuestos de transferencia de hidrógeno ya descritos en la literatura de patentes [13] ha sido considerada como otra alternativa verosímil para eliminar componentes ácidos de corrientes de hidrocarburos, pero esta vía no escaparía de la desactivación y la competencia de moléculas pesadas

presentes en la que eventualmente reduciría los beneficios del TAN y desactivaría los sitios catalíticos.

La aplicación de caminos químicos más selectivos en ausencia de componentes más pesados (es decir, adsorción, catálisis, electroquímica) podría ser también una opción; sin embargo, esto también implicaría destilación para separar la fracción aglomerada rica en ácido. Algunos otros esquemas de hidroprocesamiento implican el uso de hidrotratamiento convencional del crudo entero para reducir el TAN [10].

Actualmente, eliminar totalmente la acidez presente en un petróleo crudo es difícil y costoso. Al considerar la distribución TAN en las Figuras 2(A) y 2(B), el fraccionamiento de petróleo pesado a tratar (por separado) la corriente más ácida requeriría cortar casi la fracción entera a 343°C+, que incluye el gasóleo ligero (LGO) y el residuo atmosférico. Si el objetivo fuera alcanzar un TAN menor a 1 mg KOH/g de petróleo, se necesitaría una reducción media de TAN de la fracción procesada superior a 80%. Para este bitumen, implicaría tratar el 86% del petróleo (9% en volumen de LGO + 76.95% en volumen de residuos atmosféricos). Otro caso podría ser destilar el crudo entero y procesar sólo esas fracciones con TAN superiores a 1 mg KOH/g petróleo. En este caso el LGO, el gasóleo pesado (HGO) y el VGO tendrían que ser tratados.

Esto implicaría tratar aproximadamente el 42% del petróleo y una mayor inversión debido al fraccionamiento del bitumen, para obtener fracciones al vacío (ver Figura 2(B)). Estos ejemplos ilustran la importancia de la información en las Figuras 2(A) y 2(B) para hidroprocesamiento de reducción de acidez y presente la evolución del TAN con el rango de ebullición de la fracción para una muestra de petróleo crudo.

Determinación del TAN

Como se mencionó anteriormente, la corrosión nafténica es particularmente importante alrededor de la temperatura de ebullición de los compuestos ácidos responsables del fenómeno. Estos compuestos normalmente maximizan su concentración en el rango de Gasóleo de Vacío (Vacuum Gas Oil-VGO), pero su distribución puede variar de petróleo a petróleo.

La determinación del TAN es actualmente llevada a cabo usando el método ASTM D664 estándar [16]. La precisión determinada con muestras conocidas es razonable para un TAN que abarca el rango 1-4 (Figura 3). Afortunadamente, la mayoría de las muestras de interés muestran valores TAN formados dentro de este rango. Fuera de estos límites, la precisión se convierte en un problema.

La repetibilidad es otra cuestión implícita en la metodología de análisis. Se encontró que el análisis de las

materias primas y los productos llevados a cabo durante la misma sesión (el mismo día) superó el problema como se muestra por una reducción simulada de TAN mimetizada por dilución con un petróleo base inerte. Esto sugiere que se debe tener mucho cuidado cuando se comparan los resultados del TAN para extensos conjuntos de muestras, especialmente aquellos analizados durante largos períodos, en particular los derivados de diferentes laboratorios.

Otras cuestiones relacionadas con los hidrocarburos ácidos y/o los beneficios de la reducción eficaz del TAN pueden incluir:

Los procesos que implican la separación de NA por destilación [10] están típicamente asociados con altos costos de inversión y mayor complejidad para el funcionamiento en campo.

El bitumen extraído y los petróleos pesados pueden requerir el transporte a una refinería o planta de procesamiento geográficamente distante. Dicho transporte puede hacerse a través de una tubería. Desafortunadamente, la viscosidad relativamente alta de estos hidrocarburos producidos puede dificultar el transporte en tuberías. El transporte a través de tuberías requiere que los hidrocarburos transportados cumplan con requisitos específicos, tales como los requisitos de gravedad y viscosidad API (American Petroleum Institute). Los

hidrocarburos extraídos, tales como el bitumen, típicamente no cumplen con las especificaciones de transporte debido a su alta viscosidad, y como tal son típicamente procesados, mejorados o diluidos antes del transporte por la tubería.

El procesamiento de los hidrocarburos extraídos para cumplir con las especificaciones de transporte específicas implica comúnmente mezclar los hidrocarburos extraídos con un diluyente. El diluyente puede incluir condensado de gas natural, nafta refinada o petróleo crudo sintético (SCO). El diluyente necesita ser producido *in situ*, lo que puede requerir equipo de procesamiento costoso, o debe ser producido en otro lugar y transportado al sitio. El coste del diluyente se añade al coste de extracción y transporte de los hidrocarburos.

Como se señaló, los hidrocarburos producidos pueden tener un número TAN, tan alto como aproximadamente 10-12 mg KOH/g de muestra en algunas partes del mundo. Para el transporte y refinamiento, es generalmente deseable que tenga un TAN menor a aproximadamente 1 mg KOH/g de muestra. En Norteamérica el TAN de aproximadamente 1.5-3 mg KOH/g de muestra es común en los hidrocarburos producidos. Un TAN mayor a aproximadamente 1 mg KOH/g de muestra puede reducir el valor de los hidrocarburos producidos y complicar el transporte de los hidrocarburos producidos a una instalación de refinación.

En consecuencia, es deseable que un petróleo crudo tenga un número TAN bajo para satisfacer los requisitos de varias refinerías. Como una pauta general, los técnicos en la materia entenderían que un "petróleo crudo ácido" sería típicamente uno con un TAN aproximadamente > 0.5 mg KOH/g, mientras que un "crudo con TAN alto" sería típicamente uno con un TAN > 1.0 mg KOH/g. Por lo tanto, es deseable que un petróleo crudo tenga un TAN < 1.0 mg KOH/g, e incluso más deseable que tenga un TAN < 0.5 mg KOH/g.

Además, los hidrocarburos producidos, tales como bitumen y petróleos pesados, tales como los encontrados en Alberta, Canadá y otros lugares, pueden ser mezclas viscosas de hidrocarburos saturados y aromáticos y otros componentes naturales incluyendo parafinas, naftenos, resinas-asfaltenos con distribuciones variables de heteroátomos tales como azufre, oxígeno y nitrógeno en compuestos hidrocarbonados, así como compuestos metálicos orgánicos. Muchos de estos hetero-compuestos tienen un papel importante en la reticulación molecular que aumenta naturalmente la viscosidad del bitumen y de los petróleos pesados. Esto se debe a las interacciones polares entre compuestos de azufre y oxígeno, generalmente con carácter ácido, con nitrógeno y compuestos poliaromáticos con más carácter básico. Al reducir o eliminar al menos una de las familias polares de los compuestos presentes en el

petróleo, la reticulación molecular puede reducirse sustancialmente. Por lo tanto, la reducción del TAN tiene un doble beneficio para la industria de producción de hidrocarburos pesados, por un lado, el impacto sobre la corrosión descendiente de la actividad de producción (mejoramiento y refinación) es sensiblemente reducido, lo que se refleja positivamente en el precio del petróleo, pero también la reducción del TAN reducirá la viscosidad que afecta positivamente en la reducción de las necesidades de diluyentes para el transporte de hidrocarburos pesados a los centros de refinación.

Por consiguiente, existe la necesidad de procedimientos adicionales, alternativos y/o mejorados para mejorar, o mejorar parcialmente, los hidrocarburos producidos tales como petróleo crudo entero o bitumen.

Además, ha habido una necesidad de nuevos materiales catalíticos que sean eficaces en el tratamiento de petróleos pesados para la reducción del TAN. Más específicamente, ha habido necesidad de materiales catalíticos que tienen propiedades tanto morfológicas como de composición que las hacen efectivas para la reducción del TAN.

Además, la mejora de las materias primas de hidrocarburos puede lograrse por hidrogenación y craqueo de moléculas orgánicas grandes contenidas en la materia prima

original con la ayuda de una alta presión parcial de hidrógeno y temperaturas. Este proceso se conoce generalmente como hidrocraqueo. El uso de hidrógeno a alta presión no sólo aumenta el costo de los equipos requeridos, sino también, impone las políticas de seguridad estrictas. Si la fuente de hidrógeno pudiera ser suministrada por otra fuente, como el agua, se podrían evitar algunas de las cuestiones económicas y de seguridad relacionadas con el uso del hidrógeno. Sin embargo, la innovación en el desarrollo de catalizadores que pueden extraer el hidrógeno del agua y usarlo para la mejora *in situ* de las materias primas de hidrocarburos debe llevarse a cabo.

El craqueo convencional por vapor es un proceso de craqueo no catalizado usado en la industria petroquímica para descomponer hidrocarburos incrementando la producción de olefinas. Este proceso funciona a presión atmosférica y requiere temperaturas muy altas para inducir el craqueo térmico de los hidrocarburos gaseosos. Sin embargo, en este proceso, se añade vapor a la mezcla de hidrocarburos gaseosos para reducir la presión parcial de los hidrocarburos hasta un punto en el que se reducen las reacciones de polimerización y condensación de las olefinas producidas. En este caso, el vapor actúa como diluyente de los hidrocarburos gaseosos e inhibe la carbonización

(formación de coque), pero no suministra hidrógeno a los productos.

La referencia [1B] muestra un proceso, patentado por Phillips Petroleum Co, para mejorar los petróleos crudos en el que se relaciona con la generación *in situ* de hidrógeno en contacto con un hidrocarburo para producir materiales de bajo peso molecular y de contenido reducido de carbono y contenido de azufre. En el procedimiento, el agua se introduce con la materia prima de hidrocarburo junto con un sistema catalizador que contiene al menos dos componentes donde uno de los componentes promueve la generación de hidrógeno a partir de agua y el otro componente promueve reacciones entre el hidrógeno generado e hidrocarburos en la materia prima para producir un hidrocarburo mejorado a partir del cual se pueden separar productos líquidos de peso molecular reducido, residuos de carbono y contenido de azufre. La producción de hidrógeno en presencia de agua y el petróleo crudo es mediante una reacción de desplazamiento de agua-gas. El primer componente del sistema de catalizador son sales de ácidos carboxílicos de bario, calcio, estroncio y magnesio que son solubles en el petróleo crudo en las cantidades empleadas. El segundo componente del sistema de catalizador son sales carboxílicas de níquel, cobalto y hierro que son solubles en el petróleo crudo en la medida que se añaden al mismo.

Generalmente, en este proceso no hay lecho catalítico y la relación volumétrica de agua a petróleo crudo está preferiblemente entre 0.2 a aproximadamente 2.5. La presión y temperatura preferibles para el proceso es de 500 a 2500 psig y de 790 a 835°F, respectivamente.

A partir de lo anterior, también ha habido una necesidad para el uso de las composiciones de material que son eficaces en procesos de craqueo catalítico de vapor para la mejora de cargas de hidrocarburos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la invención, se describen composiciones de metalosilicatos porosos (MSC) eficaces para la reducción del TAN que son únicas en la composición química, pero también, con respecto a las propiedades morfológicas y en particular, su capacidad para actuar como tamices moleculares. Las pruebas catalíticas muestran alta actividad y selectividad a la eliminación de las moléculas ácidas de materias primas como gasóleo de vacío o bitumen. Las MSC pueden ser eficaces en otras reacciones de mejora parcial incluyendo la reducción de viscosidad, densidad, residuo, asfalteno y del contenido de azufre de una materia prima de hidrocarburo producida.

De acuerdo con la invención (primer aspecto), se describe una composición de metalosilicato poroso (MSC) con una composición molar: SiO_2 : $mCeO_2$: nXO donde X es un

elemento divalente seleccionado del grupo que consiste de níquel, cobre, zinc y combinaciones de los mismos; m está entre aproximadamente 0.001 y 0.5; n está entre aproximadamente 0.001 y 0.5; y en el que la composición tiene una estructura micro y/o mesoporosa silícea. En diversas modalidades, la estructura porosa es una estructura MFI, MEL, MTW, FER, MEI, MTT, MWW, STT, SGT o RTE como lo define la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

En una modalidad, la estructura porosa es cualquier estructura mesoporosa silícea ordenada (OMS) con tamaños de poro entre 2 y 50 nm y como es definida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). En este caso, la estructura porosa puede ser una estructura SBA-15, SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, MCM-41, MCM-48, MCM-50, MSU, TLCT o CMK.

En otra modalidad, la estructura porosa es una estructura mesoporosa silícea desordenada (DMS) o una combinación de estructuras desordenadas y ordenadas.

La composición de metalosilicato porosa de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 donde el cerio se incorpora dentro de la estructura y/o los canales porosos de la estructura porosa.

En diversas modalidades, las composiciones descritas anteriormente (primer aspecto) pueden incluir los siguientes o combinaciones de las mismas:

• X se incorpora dentro de la estructura o canales porosos de la estructura porosa.

• la composición es un polvo y además comprende al menos un aditivo mezclado con la composición para mejorar alguno de los comportamientos catalíticos, propiedades morfológicas y/o fuerza mecánica de la composición o combinaciones de los mismos.

• el aditivo es un carburo metálico en una concentración mayor a 0.001% en peso y menor a 40% en peso de la composición.

• el carburo metálico es cualquiera de un carburo de molibdeno y/o de tungsteno o combinaciones de los mismos.

• la composición además incluye un portador de alguno de una hidrotalcita, hidrotalcita dopada con metales, piroxeno, piroxeno dopado con metal, arcilla, arcilla dopada con metal, zeolita, zeolita dopado con metal, sílice, sílice dopada con metal, alúmina, alúmina dopada con metal, sílice-alúmina, sílice-alúmina dopada con metal, óxidos metálicos de carbono y combinaciones de los mismos.

• el portador es de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso de la composición.

• el aditivo es una arcilla, alúmina, sílice, hidrotalcita, hidrotalcita dopado con metal otros hidróxidos metálicos, carbono o combinaciones de los mismos.

• la estructura porosa es eficaz como catalizador para la reducción catalítica del número de ácido total (TAN) por vapor y/o CO_2 de la materia prima hidrocarbonada de los hidrocarburos producidos.

• carburo de molibdeno nano-cristalino y/o materiales de carburo de tungsteno y un portador y/o aglutinante mezclado con la MSC.

• el portador es una hidrotalcita, hidrotalcita dopada con metal, piroxeno, piroxeno dopado con metal, arcilla, arcilla dopada con metal, zeolita, zeolita dopada con metal, sílice, sílice dopada con metal, alúmina, alúmina dopada con metal, sílice-alúmina, sílice-alúmina dopada con metal, óxido metálico y mezclas de los mismos donde los elementos dopados con metales pueden consistir en Ce, V, Ni, Cu, Zn en proporciones de 0 a 30% en peso por peso de cada uno de ellos en el portador.

En otro aspecto (segundo aspecto), la invención proporciona una composición de metalosilicato poroso preparada a partir de una mezcla que tiene una composición molar: aM_2O : bR : SiO_2 : $mCeO_2$: nXO : yH_2O : zAC donde M es un catión inorgánico de sodio, potasio, litio, cesio,

rubidio o una mezcla de los mismos, R es una fracción orgánica que tiene una estructura que dirige las propiedades para la porosidad, a 0 a 10 y b es de 0.01 a 0.2, m está entre 0.001 y aproximadamente 0.5; n está entre 0.001 y aproximadamente 0.5; y es de 1 a 300; z es de 0.1 a 3; x es níquel, cobre o zinc o una combinación de los mismos; AC es una fuente de ácido; y en donde después de un tratamiento hidrotérmico la composición tiene una estructura de silicato con estructura micro y/o meso porosa.

En diversas modalidades, las composiciones descritas anteriormente (segundo aspecto) pueden incluir los siguientes o combinaciones de las mismas:

- M es sodio.
- R es una sal de tetraalquilamonio y/o un hidróxido de la tetraalquilamonio.
- la fuente de cerio se selecciona de una sal soluble, hidróxido y/o óxido de cerio.
- X es una sal soluble, hidróxido y/o óxido de níquel, cobre o zinc.
- M es una sal, óxido y/o hidróxido de sodio, potasio, litio, cesio y/o rubidio.
- AC es un ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico.
- La MSC está en una forma calcinada.

• La MSC está en una forma calcinada y tiene una porosidad que permite reducción catalítica del TAN por vapor y/o CO_2 de una materia prima hidrocarbonada de hidrocarburos producidos.

• XO/SiO_2 es de aproximadamente 0.001 a 0.5 y preferiblemente de aproximadamente 001 a 0.5.

• CeO_2/SiO_2 es de aproximadamente 0.001 a 0.5 y preferiblemente de aproximadamente 0.01 a 0.5.

• M_2O / SiO_2 es de aproximadamente 0.01 a 10 y preferiblemente de aproximadamente 0.1 a 5.

• R/SiO_2 es de aproximadamente 0.01 a 2 y preferiblemente aproximadamente de 0.05 a 1.

• AC/SiO_2 es de aproximadamente 0.1 a 3 y preferiblemente de aproximadamente 0.3 a 2.

• H_2O/SiO_2 es de aproximadamente 1 a 300 y preferiblemente de aproximadamente 10 a 200.

• R se elimina por calcinación.

• M se elimina por intercambio iónico.

• LA MSC incluye carburo de molibdeno y/o materiales de carburo de tungsteno nanocristalinos mezclados con la MSC junto con un portador y/o aglutinante.

En otro aspecto (tercer elemento) la invención proporciona un método de preparación de una composición como se describió anteriormente (primer aspecto) que comprende los pasos de: a) preparar un medio de gel ácido

que contiene cerio, elementos divalentes y silicio donde el cerio, los elementos divalentes y el silicio tienen una relación molar SiO_2 : $mCeO_2$: nXO donde X es un elemento divalente seleccionado de níquel, cobre, cinc y combinaciones de los mismos, m es de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 0.5 y n es de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 0.5 b) el aumento del pH del medio ácido a un pH eficaz para causar el anclaje de los elementos metálicos del paso a) dentro de una estructura de silicato y c) formar la MSC por tratamiento hidrotérmico.

En diversas modalidades, los métodos descritos anteriormente (tercer aspecto) pueden incluir los siguientes o combinaciones de los mismos:

• una temperatura de reacción para producir la MSC está entre temperatura ambiente y aproximadamente 250°C.

• un tiempo de reacción del paso b) para producir la MSC está entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 30 días.

• el método además incluye el paso de después del paso c) mezclar materiales de carburo de molibdeno y/o carburo de tungsteno nanocristalinos a la MSC junto con un portador y/o aglutinante.

• el paso de mezclado puede incluir preparar un precursor de carburo amorfo con una relación de molibdeno metálico y/o tungsteno a carbono (M/C) entre 1 a 10 y

permitir que el precursor de carburo amorfo preparado experimente una transformación de reacción térmica adecuada para generar molibdeno y/o carburos de tungsteno nanocristalinos en el rango nanométrico (1 a 100 nm).

En otro aspecto (cuarto aspecto), el uso de las composiciones descritas para la reducción del número ácido total (TAN) de una materia prima de hidrocarburo de los hidrocarburos producidos es descrito, dicho uso como poner en contacto la materia prima de hidrocarburo con una composición de metalosilicato poroso tal como se define junto con vapor y/o CO_2 bajo condiciones de reacción para reducir el número TAN original de la materia prima hidrocarbonada a un valor deseado.

En varias modalidades se reducen la viscosidad, la densidad, los residuos, el asfalteno, el contenido de azufre o cualquier combinación de los mismos originales, de la materia prima hidrocarbonada.

En una modalidad, la estructura de silicato tiene un tamaño de poro que permite la eliminación catalítica de fracciones de ácido de hidrocarburos pesados en condiciones de hidroprocesamiento.

En otro aspecto (quinto aspecto), un método de preparación de una composición de metalosilicato poroso (MSC) es descrito, el método comprende los pasos de: a) preparar un gel amorfo con una composición molar: aM_2O :

bR: SiO_2 : $mCeO_2$: nXO : yH_2O: zAC donde M es un catión inorgánico de sodio, potasio, litio, cesio, rubidio o una mezcla de los mismos, R es una fracción orgánica con una estructura que dirige las propiedades de porosidad, a es de 0 a 10 y b es de 0.01 a 0.2, m está entre 0.001 y 0.5; n está entre 0.001 y 0.5; y es de 1 a 300; z es de 0.1 a 3; X es níquel, cobre o zinc o una combinación de los mismos; AC es una fuente de ácido; y b) permite que el gel amorfo sufra una transformación por reacción hidrotérmica para generar una estructura de silicato donde la estructura es de silicato amorfo microporoso cristalino ordenado o una estructura desordenada, amorfa, mesoporosa o una combinación de las mismas. En diversas modalidades, Ce-Ni, Ce-Cu, Ce-Zn, Ce-Ni-Cu, Ce-Ni-Zn o Ce-Cu-Zn están dopados en el gel amorfo de la estructura de silicato cristalino o amorfo.

En otro aspecto (sexto aspecto) un método para mejorar parcialmente una materia prima de los hidrocarburos producidos es descrito, el cual comprende el paso de: exponer los hidrocarburos producidos a una estructura de catalizador porosa micro o meso-poros tiene una fase catalítica incrustada, que mejora parcialmente los hidrocarburos producidos en condiciones de promover la mejora parcial.

En diversas modalidades, el método descrito anteriormente (sexto aspecto) puede incluir los siguientes o combinaciones de los mismos:

• el catalizador es una combinación de metales de transición con elementos de tierras raras y/o metales alcalinos y/o alcalinos dopados con metales dentro de la estructura microporosa o mesoporosa y que tiene un tamaño de poro que reduce la exposición del material catalítico a moléculas de hidrocarburo producidas.

• el tamaño del poro excluye moléculas que tienen un diámetro molecular eficaz superior a 50 nm.

• la fase catalítica es un material de metalosilicato, un material de silicato bi - o tri-metálico, níquel, cobre o basado en cerio u óxido de los mismos o un catalizador a base de óxido de metal.

• la estructura del catalizador comprende una red de soporte porosa que permita el contacto con algunas moléculas de ácido evitando contacto con al menos algunos de los componentes de los hidrocarburos producidos.

• la fase catalítica cataliza la descarboxilación de un ácido carboxílico presente en los hidrocarburos producidos.

• la fase catalítica cataliza la descarboxilación de un ácido carboxílico y genera vacantes de oxígeno en la fase catalítica.

• el método incluye además el paso de exponer la fase catalítica a una fuente de oxígeno para regenerar las vacantes de oxígeno para regenerar la fase catalítica.

•la estructura de catalizador incluye cualquiera de una o una combinación de estructuras de zeolita microporoso y/o mesoporoso, estructuras basadas en silicato, estructuras de armazones de mordenita invertida (MFI), materiales de zeolita de aluminosilicato tales como Zeolita Socony Mobil-5 (ZSM-5), o estructuras de armazón de silicato no ácido.

• las estructuras basadas en silicato son seleccionadas de una o una combinación de materiales silíceos microporosos incluyendo estructuras silíceas de MFI, MTW, FER, MEI, MTT o MWW, cualquier material mesoporoso silíceo ordenado tal como materiales SBA-15, MCM-41 o MCM-48, cualquier material mesoporoso de silíceo desordenado, o cualquier combinación de los mismos.

• el método incluye el paso de integración de la estructura del catalizador en un reactor de lecho fijo.

• la mejora parcial de los hidrocarburos producidos da como resultado una reducción en TAN, viscosidad, densidad, contenido de azufre, o cualquier combinación de los mismos.

• mejora parcial es reducción del TAN por descarboxilación de ácido.

• la materia prima son hidrocarburos producidos que tienen un TAN alto y el método comprende además el paso de exponer los hidrocarburos producidos a la estructura catalizadora en condiciones suficientes para reducir el TAN a menos de 1 mg KOH/g permitiendo que las moléculas TAN se pongan en contacto con la fase catalítica.

• la materia prima son hidrocarburos producidos que tienen un TAN alto y el método comprende además el paso de exponer los hidrocarburos producidos a la estructura catalizadora en condiciones suficientes para reducir el TAN a menos de 0.7 mg KOH/g permitiendo que las moléculas TAN se pongan en contacto con la fase catalítica.

• el método incluye además el paso de exponer la fase catalítica a un donante de oxígeno bajo condiciones para regenerar la fase catalítica.

• el paso de exponer el catalizador a un donante de oxígeno incluye el paso de exponer la fase catalítica a cualquiera de una o una combinación de vapor, dióxido de carbono, agua y peróxido.

En otro aspecto (séptimo aspecto), se describe un método para mejorar parcialmente un hidrocarburo producido, el método comprende el paso de: adyacente a un pozo de producción, exponiendo el hidrocarburo producido a un catalizador en un reactor en condiciones para promover una mejora parcial.

En una modalidad, el reactor es un reactor de lecho fijo y el paso de exposición incluye mantener el reactor a aproximadamente 280 a aproximadamente 420 °C y aproximadamente 50 a aproximadamente 500 psi y un tiempo de residencia de aproximadamente 0.1 h^{-1} y aproximadamente 3 h^{-1}, o entre aproximadamente 0.1 h^{-1} y de 2 h^{-1}, o entre aproximadamente 0.2 h^{-1} y aproximadamente 1 h^{-1}.

En otro aspecto (octavo aspecto), un sistema para la mejora parcial de un hidrocarburo producido es descrito, el sistema comprende: un reactor catalítico de lecho fijo (FBCR) que soporta un catalizador tal como se ha definido anteriormente, el FBCR recibe una corriente de hidrocarburos producidos y somete a la corriente de hidrocarburos producidos a las condiciones de reacción para efectuar la mejora parcial catalítica de los hidrocarburos producidos.

En diversas modalidades, el sistema incluye un calentador conectado operativamente a FBCR para precalentar la corriente de hidrocarburos producidos antes de la introducción en el FBCR y/o un sistema de regeneración de oxígeno conectada operativamente a FBCR para introducir una fuente de oxígeno al FBCR.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención se describe con referencia a los dibujos donde:

La Figura 1 es una tabla que indica descarboxilación catalítica de ácidos de pequeño peso molecular [12];

La Figura 2 muestra la evolución del TAN con el rango de ebullición de la fracción atmosférica (A) o de la fracción de Vacío (B), para una muestra de bitumen;

La Figura 3 muestra el TAN previsto y determinado para un conjunto de muestras conocidas;

La Figura 4 muestra una ilustración de un ejemplo de una planta de producción de petróleo basada en vapor de petróleo pesado. Un procedimiento para la mejora parcial tal como se describe aquí puede, en algunos ejemplos, ser implementado como se indica;

La Figura 5 muestra un esquema simplificado de una modalidad de un proceso de mejora parcial como se describe en este documento, que se basa en el uso de vapor para la activación/reactivación/regeneración del catalizador y muestra puntos de inyección de vapor opcional;

La Figura 6 muestra un ejemplo de la distribución típica del enriquecimiento del TAN para las fracciones de gasóleo atmosférico y de vacío, con dos estructuras representativas de ácidos nafténicos incluidas para indicar el rango de ebullición de ácidos querogénicos puros;

La Figura 7 muestra un esquema de una unidad usada para las pruebas catalíticas con materia prima VGO teniendo un TAN inicial de 4.2 mg KOH/g;

La Figura 8 muestra una representación esquemática de una unidad de prueba de microplanta de piloto;

La Figura 9 muestra la destilación simulada de los ensayos realizados con VGO;

La Figura 10 muestra la curva de puntos de burbuja prevista para 180°C + corte (R^2 = 1.000);

Las Figuras 11 (A-C) muestran las condiciones de reacción y el tiempo de flujo utilizado en una prueba del catalizador C;

La Figura 12 proporciona resultados de una prueba del catalizador D, mostrando una reducción del TAN significativa y reducción de la viscosidad;

La Figura 13 muestra los resultados del TAN, Viscosidad, °API y Bromo de dilbit 180°C+ en comparación con la materia prima bajo las condiciones de tratamiento del catalizador C (Cat C) y del catalizador D (Cat D);

La Figura 14 muestra condiciones de operación con respecto al tiempo durante la prueba de catalizador C (Cat C) y el catalizador D (Cat D);

La Figura 15 muestra el efecto de las condiciones de reacción TAN y viscosidad en presencia de catalizador C: (A) TAN en función de la velocidad espacial (SV) y temperatura, (B) viscosidad en función de la SV y la temperatura y (C) viscosidad en función de la SV y

temperatura bajo las siguientes condiciones de reacción: 380°C 0.5 h^{-1} y 120 psi;

La Figura 16 muestra los efectos de SV y la temperatura de reacción y la °API de los productos líquidos en presencia del catalizador C;

La Figura 17 muestra un aumento en la °API en presencia del catalizador C cuando las condiciones de reacción son 380°C, 120 psi y 0.5 h^{-1};

La Figura 18 muestra un aumento en % de hidrodesulfuración (HDS) cuando la temperatura de reacción y la SV son variadas en presencia del catalizador C (120 psi);

La Figura 19 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo en flujo para el catalizador D;

La Figura 20 muestra que, en comparación con la materia prima de bitumen en sí, el catalizador C (en las condiciones descritas) puede producir un fluido hidrocarbonado resultante para el cual la destilación se produce reproduciblemente a temperaturas más bajas, evidenciando además que el bitumen se ha mejorado parcialmente;

La Figura 21 muestra una comparación entre los resultados obtenidos con los catalizadores C y D (las condiciones de reacción: 380°C, 120 psi, 0.5 h^{-1});

La Figura 22 muestra los efectos de la velocidad espacial en un proceso del catalizador D;

La Figura 23 muestra los efectos del contenido de agua y presión en un proceso del catalizador D;

La Figura 24 muestra el control de la funcionalidad del ácido carboxílico a través de FTIR de la materia prima de hidrocarburo producida y el producto de una reacción de la materia prima en la presencia del catalizador D (120 psi, 360°C, 0.3 h^{-1}, 392 h); y

La Figura 25 es un diagrama de difracción de rayos X del producto de silicato metálico poroso sintetizado del EJEMPLO 10 (Muestra 3);

La Figura 26 es un diagrama de difracción de rayos X del producto de silicato metálico poroso calcinado de silicato EJEMPLO 10 (Muestra 3);

La Figura 27 es un diagrama de difracción de rayos X del producto de silicato metálico poroso sintetizado del EJEMPLO 10 (Muestra 4);

La Figura 28 es un diagrama de difracción de rayos X del producto de silicato metálico poroso calcinado de silicato EJEMPLO 10 (Muestra 4);

La Figura 29 es una imagen electrónica de barrido del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 10 (Muestra 1);

La Figura 30 es una imagen electrónica de barrido del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 10 (Muestra 2);

La Figura 31 es una imagen electrónica de barrido del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 10 (Muestra 3);

La Figura 32 es una imagen electrónica de barrido del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 1 (Muestra 4);

La Figura 33 es la comparación de los perfiles de reducción programados por temperatura de hidrógeno (H_2-TPR) de los productos del EJEMPLO 10 (Muestras 1, 2, 3, 4, 6).

La Figura 34 es la comparación de áreas microporosas de los productos del EJEMPLO 10 (Muestras 1, 2, 3, 4, 6).

La Figura 35 es un diagrama de difracción de rayos X del producto de silicato metálico poroso calcinado de silicato EJEMPLO 11 (Muestra 7);

La Figura 36 es un diagrama de difracción de rayos X del producto de silicato metálico poroso calcinado de silicato EJEMPLO 12 (Muestra 8);

La Figura 37 es una imagen electrónica de barrido del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 12 (Muestra 8);

La Figura 38 es una isoterma de adsorción-desorción de N_2 del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 10 (Muestra 4).

La Figura 39 es una isoterma de adsorción-desorción de N_2 del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 13 (CAT-D) utilizando el aglutinante de sílice coloidal.

La Figura 40 es una distribución de la anchura de poro del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 10 (Muestra 4).

La Figura 41 es una distribución de la anchura de poro del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 13 (CAT-D) utilizando el aglutinante sílice coloidal.

La Figura 42 es una isoterma de adsorción-desorción de N_2 del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 14 (KAO-CAT-D) utilizando el aglutinante caolín.

La Figura 43 es una distribución de la anchura de poro del producto de silicato metálico poroso calcinado del EJEMPLO 14 (KAO-CAT-D) utilizando el aglutinante caolín.

La Figura 44 es un diagrama de difracción de rayos X del producto extruido calcinado del EJEMPLO 18 (HDT-CAT-G) utilizando el aglutinante hidrotalcita dopada con Ce-Ni;

La Figura 45 es una distribución de la anchura de poro del producto extruido calcinado del EJEMPLO 18 (HDT-CAT-G) utilizando el aglutinante hidrotalcita dopada con Ce-Ni;

La Figura 46 es un esquema de la unidad de plan piloto usada para probar el producto del EJEMPLO 18 (HDT-CAT-G) como catalizador para la reducción del vapor catalítico del número de ácido total en materias prima de hidrocarburos.

La Figura 47 muestra los resultados de la prueba del catalizador HDT-CAT-G (EJEMPLO 18) en el vapor catalítico de reducción del número de ácido total en materias primas de hidrocarburos.

La Figura 48 es un diagrama de difracción de rayos X del producto extruido calcinado del EJEMPLO 22 (HDT-Mo2-CAT-G).

La Figura 49 es una distribución de la anchura de poro del producto extruido calcinado del EJEMPLO 22 (HDT-Mo2-CAT-G).

La Figura 50 muestra los resultados de la prueba del catalizador 22 (HDT-Mo2-CAT-G) en el vapor catalítico de reducción del número de ácido total en materias primas de hidrocarburos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Diversos aspectos de la invención se describirán ahora con referencia a las figuras. Para efectos de ilustración, los componentes representados en las figuras no necesariamente se dibujan a escala. En cambio, se pone énfasis en destacar las contribuciones de varios de los componentes de la funcionalidad de los diversos aspectos de la invención. Una serie de características alternativas se introducen en el contexto de ciertos aspectos de la invención durante el curso de esta descripción. Debe entenderse que las características de tales alternativas pueden ser sustituidas en varias combinaciones para llegar a diferentes modalidades de la presente invención.

Descritos en este documento están los métodos, los sistemas, los aparatos, las técnicas y las modalidades adecuados para mejorar parcialmente los hidrocarburos producidos, incluyendo, pero no limitado a bitumen, petróleo entero crudo, gasóleo de vacío, o los petróleos pesados. La mejora parcial puede incluir la reducción del número de ácido total (TAN), la viscosidad, la densidad, los residuos, el contenido en asfaltenos y azufre o combinaciones de los mismos, en los hidrocarburos producidos, entre otros efectos de mejora incluyendo menor contenido metálico y/o un aumento de fracciones ligeras. Se apreciará que los métodos, los sistemas, los aparatos, las

técnicas y las modalidades aquí descritos son para fines ilustrativos para aquellos técnicos en la materia y no se pretende que sean limitantes de ninguna manera. Toda referencia a dimensiones, capacidades, modalidades o ejemplos a lo largo de esta divulgación, incluyendo las figuras, debe considerarse una referencia a una dimensión, capacidad, modalidad o un ejemplo ilustrativo y no limitativo.

Se apreciará que la referencia a los esquemas de reacción, vías y mecanismos propuestos o hipotéticos, productos de reacción, intermediarios y reacciones químicas y caracterización de la reacción no está limitada por la teoría y no pretende ser limitativa.

Se entenderá que las referencias a una materia prima hidrocarbonada de hidrocarburos producidos, bitumen o petróleo de hidrocarburos producidos pueden incluir, pero no se limitan a, bitumen, bitumen entero, petróleo entero crudo, petróleo crudo, gasóleo de vacío (VGO), petróleo, petróleo pesado, arenas petrolíferas y cualquier otro hidrocarburo que pueda ser producido a través de un pozo de producción o producido de otro modo en la superficie como parte de una operación de campo petrolífero a partir de un depósito de hidrocarburos, subterráneo o de otro modo, así como mezclas de dichos materiales, incluidas mezclas que incorporan otros hidrocarburos. Los hidrocarburos

producidos también pueden incluir cualquier muestra o fracción de las mimas obtenidas de los hidrocarburos producidos, tales como una fracción obtenida por fraccionamiento o destilación o una muestra que ha sido procesada por, por ejemplo, craqueo térmico o de vapor, o *visbreaking*, u otras operaciones de procesamiento.

Métodos Catalíticos para la Mejora Parcial Incluyendo Reducción de TAN

De acuerdo con la invención se describen los procesos catalíticos de baja presión, sin hidrógeno, que no requieren separación (lo que potencialmente evita el uso de depósitos costosos), tales como los procesos catalíticos de vapor de lecho fijo, sobre hidrocarburos producidos tales como bitumen o petróleo crudo, usando vapor u otra fuente de oxígeno, y un catalizador adecuado para reducir el TAN, la viscosidad, la densidad, el residuo, el asfalteno y/o el contenido de azufre.

Los catalizadores típicos para el reformado parcial con vapor de agua, o craqueo catalítico de vapor, son sólidos de basicidad moderados a altos. Tales catalizadores tienen una atracción para componentes ácidos. En algunas modalidades, para evitar que estos sitios catalíticos sean atacados por moléculas no deseadas (es decir, moléculas no ácidas o de baja acidez, moléculas polares pesadas tales como resinas y asfaltenos del residuo, etc.), se ha

diseñado un catalizador o una familia general de catalizadores que se pueden utilizar para anclar las fases catalíticas dentro de una red porosa donde las moléculas VGO podrían penetrar, pero las moléculas más grandes se verían sustancialmente impedidas de hacerlo. En algunas modalidades esto puede conseguirse mediante la síntesis de un catalizador microporoso o mesoporoso que contiene el mismo o un tipo similar de red porosa como un catalizador FCC (típicamente configurado para procesar VGO), e incorporando dentro de esa red porosa, funciones catalíticas químicas básicas en lugar de las ácidas típicamente usadas en catalizadores FCC. La red principal puede tener propiedades no ácidas; la presencia de vapor puede prevenir la formación masiva de coque en la superficie externa de la red porosa; y puede mantener las funcionalidades catalíticas activas por adición de oxígeno a través de la disociación del agua o de otra fuente de oxígeno, tales como, pero no limitado a CO_2. En algunas modalidades, esta red porosa puede enmarcarse en arreglos de monolito para facilidad de reemplazo y la caída de presión mínima de reactor.

De acuerdo con la invención, los procesos descritos en este documento pueden funcionar con bitumen (no se requiere fraccionamiento; incluyendo *Dilbit*, *Synbit*, *Wholebit*, etc. y fracciones de los mismos), fracciones de

agua asociadas en el petróleo pueden ser permitidas y el procesamiento puede ocurrir en un rango de temperaturas de 280-420°C. La presión total puede estar en el rango aproximadamente de 50-400 psi o aproximadamente de 300-400 psi y en algunas modalidades no mayor a aproximadamente 500 psi (vapor de presión medio bajo para minimizar la fracción de gas dentro del reactor). En algunas modalidades, puede ser posible un tiempo de residencia rápido, en el rango de aproximadamente 5-20 minutos (aproximadamente 3-10 velocidad espacial por hora en peso (WHSV)), que producirían depósitos de reactores relativamente pequeños. En una modalidad adicional, la velocidad espacial puede estar entre aproximadamente 0.1 h^{-1} y 3 h^{-1}, o entre aproximadamente 0.1 h^{-1} y 2 h^{-1}, o entre aproximadamente 0.2 h^{-1} y 1 h^{-1}. Tal proceso puede no sólo reducir el contenido de TAN, el contenido de residuos y/o asfaltenos, sino también o, alternativamente, puede afectar favorablemente la viscosidad del petróleo entero, así como el contenido de S, O y micro-carbono en el petróleo final, ya que estas propiedades a menudo van de la mano con los valores de TAN para la mayoría de los petróleos pesados.

En modalidades de los métodos, los procesos y los sistemas de procesamiento para llevar a cabo los procesos y los métodos como se indica en este documento, el aparato de procesamiento puede ser implementado en una instalación de

producción típica tal como una instalación de SAGD, otras instalaciones de recuperación térmica (por ejemplo, estimulación cíclica de vapor (CSS)), una instalación para producir hidrocarburos, o una instalación para la recuperación de bitumen o petróleo pesado, que pueden opcionalmente utilizar el vapor como fuente de calor del depósito. Alternativamente, el aparato de procesamiento puede estar ubicado en una instalación independiente que es capaz de procesar o manejar bitumen, como en una terminal ferroviaria, eje de tubería, refinería, etc. La Figura 4 muestra una modalidad de un ejemplo de superficie de equipos de procesamiento y donde se puede implementar el proceso de mejora parcial.

En la Figura 5 se muestra un esquema de una modalidad de un proceso como se ha descrito aquí, que indica posibles unidades para implementar el proceso en campo. El vapor u otra fuente de oxígeno puede agregarse en uno o más puntos en el proceso, por ejemplo, como se muestra por las líneas punteadas.

Un técnico en la materia apreciaría que el proceso descrito en este documento puede ser asociado con cualquier proceso de tratamiento de emulsión. Otras configuraciones pueden incluir un proceso de reducción del TAN en la salida de, por ejemplo, un proceso de separación por membrana, un proceso combinado de Tratamiento Invertido/Flash, o un

proceso de Hidrociclón Caliente/Flash. Aunque en la mayoría de los casos el hidrocarburo producido se diluye con una corriente de diluyente, el proceso descrito aquí se puede aplicar a hidrocarburos producidos no diluidos.

Sin desear limitarse por la teoría, en modalidades de los métodos, los procesos y los sistemas descritos en este documento, es posible que el catalizador reduzca el TAN en hidrocarburos producidos causando descarboxilación de ácidos, tales como ácidos nafténicos, en los hidrocarburos producidos. En algunas modalidades, la descarboxilación de ácidos puede resultar en la liberación de dióxido de carbono e hidrógeno.

La descarboxilación puede, en algunas modalidades, dejar algunas vacantes de oxígeno en el catalizador. El uso de una ruta catalítica en lugar de una ruta de adsorción (es decir, un camino lentamente destructivo) puede permitir la reducción del TAN de manera estable o más estable, de larga duración. En este sentido, puede utilizarse un mecanismo de reacción en el que el proceso catalítico se convierte o se complementa en un ciclo catalítico añadiendo vapor u otro 'donador de moléculas oxígeno' adecuado para participar en las reacciones para regenerar el catalizador, es decir, rellenando las deficiencias de oxígeno o vacías producidas en el catalizador. Los donadores de oxígeno pueden incluir H_2O, que puede ser en forma de vapor o vapor

de agua u otra fuente de oxígeno adecuada. El agua puede ser o incluir agua producida. Otras fuentes de oxígeno pueden incluir, pero no se limitan a, aire, O_2, CO_2, un peróxido u otra fuente de oxígeno adecuada, como se conoce por un técnico en la materia

Debe apreciarse que estos tipos de vías, en las que el vapor se utiliza como fuente de oxígeno, son consistentes con el reformado (parcial) del vapor. Este ciclo puede asegurar la regeneración de los sitios de adsorción, que muy frecuentemente pierden oxígeno durante el proceso de desorción y son envenenados por azufre y moléculas aromáticas de anillos múltiples durante el paso de adsorción. También puede evitar una adsorción/desorción potencialmente costosa y pasos de regeneración eventuales; y, además, abre la posibilidad de considerar nuevos catalizadores tales como los aquí descritos. Un beneficio adicional de este enfoque es que la desactivación de compuestos de azufre (simplificados como:

$$\text{R-S-H} + \text{O-M-[]} \rightarrow \text{R-H} + \text{O-M-S}$$

pueden ser contrarrestado por la presencia de vapor (mediante reacciones similarmente simplificadas tales como:

$$\text{O-M-S} + H_2O \rightarrow \text{O-M-O} + H_2S.$$

Descripción General de Catalizadores y Modo de Acción

Se entenderá que los catalizadores adecuados para uso en procesos de mejora parcial, tal como un proceso de

reducción del TAN, tal como se describe en el presente documento, pueden incluir cualquier catalizador que reduzca el TAN, opcionalmente por descarboxilación ácida, tal como se proporciona y se describe en el presente documento o como puede ser conocido por un técnico en la materia teniendo en cuenta la divulgación proporcionada en este documento. En ciertas modalidades, un catalizador adecuado puede ser cualquier catalizador que se selecciona usando uno, algunos o todos los métodos descritos en el Ejemplo 9 a continuación, o descrito de otro modo en esta solicitud.

En una modalidad, un catalizador adecuado puede comprender una combinación de metales de transición con elementos de tierras raras o con alcalinotérreos y/o metales alcalinos Estos elementos o metales pueden estar dispuestos o dopados dentro de una matriz o estructura amorfa o cristalina microporosa y/o mesoporosa, que permite la exclusión de tamaño para reducir la exposición de los elementos catalíticos a moléculas de hidrocarburo mayores a aproximadamente 2 nm (diámetro molecular efectivo).

En una modalidad, un catalizador adecuado puede ser un material de metalosilicato.

En una modalidad, un catalizador adecuado puede ser un material de bi o tri metalosilicato.

En una modalidad, un catalizador adecuado puede ser un níquel, cobre, zinc o catalizador a base de cerio, cualquier combinación de los mismos o un óxido del mismo.

En otra modalidad, un catalizador adecuado puede ser un catalizador a base de óxido de metal.

En otra modalidad, un catalizador adecuado puede comprender una red de soporte poroso permitiendo el contacto con algunas moléculas de ácido, pero evitando el contacto con al menos algunos de los otros componentes de hidrocarburos producidos, bitumen, VGO y/o petróleo entero crudo.

En otra modalidad, un catalizador adecuado puede catalizar la descarboxilación de un ácido carboxílico presente en los hidrocarburos producidos. En una modalidad posterior, un catalizador adecuado puede catalizar la descarboxilación de un ácido carboxílico, generando así deficiencias de oxígeno o vacantes de oxígeno en el catalizador. En aún otra modalidad, un catalizador adecuado puede ser un catalizador en el que las deficiencias de oxígeno o vacantes de oxígeno pueden volverse a llenar a través de la exposición a una fuente de oxígeno, de este modo regenerando el catalizador, que puede extender la vida útil del catalizador.

La fuente de oxígeno puede ser cualquier fuente de oxígeno adecuada como el H_2O, que puede ser en forma de

vapor o vapor de agua. En otra modalidad, la fuente de oxígeno puede ser agua contenida con o en los hidrocarburos producidos, agua añadida al catalizador en forma de vapor, líquido o vapor de agua, o cualquier combinación de las mismas. En otra modalidad, una fuente de agua se puede convertir por lo menos parcialmente al vapor en las condiciones de reacción de mejora parcial utilizadas.

Otras fuentes de oxígeno pueden incluir, pero no se limitan a, aire, O_2, CO_2, un peróxido u otra fuente de oxígeno adecuada, como se conoce por un técnico en la materia

Las moléculas que contribuyen al TAN típicamente no son las más pesadas/más grandes en los hidrocarburos producidos, y, por lo tanto, estas moléculas comparativamente pequeñas pueden penetrar en redes porosas que tienen un tamaño funcionalizado capaz de disociar agua y eliminar fracciones ácidas que pueden interactuar selectivamente con ellas. En algunas modalidades de los métodos, los sistemas y/o los procesos descritos en este documento, el catalizador puede comprender una estructura porosa dopada con metal, como una estructura microporosa y/o mesoporosa. La estructura puede dimensionarse para evitar al menos parcialmente la exposición de catalizador a los compuestos de mayor tamaño de los hidrocarburos producidos, opcionalmente a través de un efecto de tipo del

tamiz molecular. En ciertas modalidades, el catalizador puede ser un catalizador con base en níquel, cobre o cerio, cualquier combinación de los mismos o un óxido de los mismos.

Las estructuras porosas posibles pueden incluir cualquier estructura porosa adecuada conocida por el técnico en la materia. Las estructuras porosas pueden incluir, pero no se limitan a, estructuras de zeolita microporosas y/o mesoporosas, estructuras basadas en silicato, estructura de mordenita de armazones invertidos (MFI), materiales de zeolita aluminosilicato como Zeolita Socony Mobil-5 (ZSM-5), estructuras de armazón de silicato no ácido. Las estructuras adecuadas de silicato pueden incluir, por ejemplo, cualesquier materiales microporosos, por ejemplo, estructuras de silicio MFI, MTW, FER, MEI, MTT o MWW, cualquier material silíceo mesoporoso ordenado como materiales SBA-15, MCM-41 o MCM-48, materiales mesoporoso silíceos desordenado o cualquier combinación de los mismos.

Los posibles materiales catalíticos pueden estar compuestos por una estructura de silicato poroso, como se ha descrito anteriormente, y dopados con una combinación de metales, tales como Ce-Ni, Ce-Cu o Ce-Ni-Cu, que se incorporan en el gel de síntesis de la estructura de silicato. Con el uso de fuentes adecuadas de cada componente, se puede preparar un gel y este gel amorfo

puede experimentar una transformación de reacción hidrotérmica adecuada para generar un sólido cristalino o amorfo microporoso, un sólido amorfo mesoporoso ordenado o desordenado o una combinación de los mismos dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas.

El catalizador puede ser un material microporoso y/o mesoporoso bi o tri-metalosilicato a base de cerio, níquel y/o cobre sobre una matriz de la estructura de silicato poroso de manera que se utilice el efecto de tamiz molecular para favorecer moléculas orgánicas ácidas en hidrocarburos producidos, tales como bitumen o petróleo pesado. Estos materiales pueden ser preparados en condiciones de síntesis hidrotérmica para producir sólidos porosos adecuados donde los metales son dispersados y distribuidos dentro de los canales de la estructura de silicato de manera que el catalizador puede interactuar sólo con las moléculas que pueden entrar en los canales.

En algunas modalidades, los materiales de metalosilicato pueden prepararse en condiciones de síntesis hidrotérmica sin la adición de una fuente de aluminio y con temperaturas que van de aproximadamente 30°C a 300°C (o de aproximadamente 80°C a 220°C). La modificación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de silicato porosos puede conseguirse mediante la sustitución parcial de los átomos de silicio por átomos de cerio, níquel y/o

cobre en el material por sustituciones isomorfas de estos elementos en el gel de síntesis o por modificaciones post-síntesis tales como intercambio iónico o impregnación/deposición como será conocido por el técnico en la materia. Los materiales preparados bajo estas condiciones de síntesis pueden usarse como preparados o modificados por otros procesos químicos o físicos, como será conocido por el técnico en la materia, como catalizadores para la reducción catalítica del número de ácido total (TAN) y otras mejoras (por ejemplo, reducción de la viscosidad) en las materias primas de petróleo crudo ácido.

El níquel y el cerio pueden combinarse en ciertas modalidades del catalizador para proporcionar sinergia en forma de una menor temperatura de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+}, como se respalda en la caracterización preliminar de este fenómeno usando reducción de temperatura programada con hidrógeno (H_2-TPR).

En ciertos ejemplos, las muestras de bitumen muestran que componentes ácidos que afectan el número TAN son moléculas de tamaños más pequeños en comparación con los componentes residuales de resto (aproximadamente 50% en peso del bitumen). Por lo tanto, puede ser posible el uso del enfoque de efecto de tamiz molecular para separar selectivamente estas moléculas más pequeñas del resto de la

materia prima. Las moléculas grandes, que son en su mayoría son no ácidas, pero tienen una alta tendencia a adsorberse, pueden ser excluidas a través de un efecto tamiz. De este modo, las moléculas ácidas más pequeñas pueden ser tratadas selectivamente con centros activos especialmente diseñados que pueden producir, por ejemplo, descarboxilación de fracciones de ácido carboxílico, disminuyendo así el número de acidez total. Los estructuras de silicato de tamiz molecular inerte pueden modificarse para incorporar sitios activos particulares para fabricar los catalizadores deseados.

Los resultados de la Figura 6 ilustran la distribución típica del enriquecimiento de TAN para las fracciones de gasóleo atmosférico y de vacío. Se incluyen dos estructuras representativas únicas de ácidos nafténicos para indicar el rango de ebullición de ácidos querogénicos puros. El tamaño molecular de los componentes nafténicos típicos sugiere que la mayoría de las propiedades ácidas están relacionadas con componentes relativamente pequeños Las dos moléculas de ácido modelo tienen elongación máxima bajo conformaciones relajadas de energía más baja de 11.5 Å (Abietic) y 18 Å (Colestenoico). Los adsorbentes/catalizadores con diámetros de poro de aproximadamente 70-110 Å deberían dejar espacio suficiente para la difusión relativamente libre de moléculas dentro

del rango de tamaño de aproximadamente 10-20 Å. Las moléculas de un tamaño mayor a aproximadamente 2 nm (diámetro molecular efectivo) pueden tender a desactivar el catalizador ocupando varios sitios activos, generando precursores de coque y reduciendo el acceso de las moléculas ácidas objetivo.

En diversas modalidades, el catalizador puede colocarse en un reactor convencional de lecho fijo y un separador caliente, a partir del cual se separará una corriente de gas rica en vapor, CO_2 y H_2S se separarán del bitumen o de otros hidrocarburos producidos. El objetivo, en algunas modalidades, puede producir un bitumen con un TAN menor a aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen o hidrocarburos producidos o en algunas modalidades, menor a aproximadamente de 0.7 mg KOH/g de bitumen.

En una modalidad, un catalizador adecuado puede ser un material de metalosilicato. En otra modalidad, el catalizador puede ser un material bi- o tri-metalosilicato.

En ciertas modalidades, el catalizador puede ser un catalizador con base en níquel, cobre o cerio, cualquier combinación de los mismos o un óxido de los mismos. En una modalidad adicional, el catalizador puede ser de 3% de Ce, 2% de catalizador Ni, o de 3% de Ce, 3% de catalizador Ni.

En otra modalidad, el catalizador puede ser un catalizador basado en óxido metálico.

En ciertas modalidades del método o los métodos descritos en este documento, el catalizador puede ser un catalizador microporoso o mesoporoso, utilizando la exclusión del tamaño para reducir la exposición de las fases activas del catalizador a compuestos mayores a aproximadamente 1–50 nm (diámetro molecular eficaz), o mayores a aproximadamente 2–50 nm, o mayores a aproximadamente a 5–50 nm presentes en los hidrocarburos producidos. Los materiales microporosos de silicato no ácido con la estructura de MFI, por ejemplo, Silicalita I, pueden ser modificados por incorporación de Ni y Ce o Cu y Ce o Zn y Ce en diferentes proporciones para aprovechar el efecto sinérgico de ambos metales dentro de la estructura del tamiz molecular. Pueden añadirse aditivos como carburos de molibdeno y/o de tungsteno a las composiciones metal-zeolita para mejorar las propiedades catalíticas para la reducción del TAN y/o la mejora catalítica de craqueo con vapor de bitumen. Los aglutinantes novedosos como la hidrotalcita o la hidrotalcita dopada con metal se pueden usar junto con aglutinantes convencionales como arcillas, sílices, alúminas y mezclas de los mismos para conseguir ciertas formas, tamaños y resistencia mecánica y térmica deseados para el material en polvo para mejorar la adsorción y las propiedades catalíticas de los catalizadores finales

El moldeo de catalizador (usualmente, materiales como caolín, sílice, alúmina, sílice-alúmina, almidón, o combinaciones de los mismos) puede ser empleado no solo para unir las partículas en polvo de los catalizadores, sino también para obtener una buena dispersión de las partículas zeolíticas en la matriz, y con esas combinaciones, puede ser posible obtener formas deseadas, tamaños y resistencia a la resistencia mecánica y térmica para el material zeolítico en polvo; las combinaciones usuales son de aproximadamente 20-30% de material zeolítico y de aproximadamente 70-80% de aglutinante).

Enfoques Para Las Pruebas Catalíticas De Materiales Dopados Con Ni-Ce

Para probar catalizadores sintetizados para la mejora parcial catalítica (tal como TAN, viscosidad, densidad y/o reducción del contenido de azufre) de hidrocarburos producidos (es decir, bitumen), una unidad de laboratorio puede ser montada en algunas modalidades para llevar a cabo los experimentos con bitumen entero (o diluido) en presencia de vapor de agua. La unidad puede simular experimentalmente un esquema de proceso que puede comprender una zona de calentamiento para llevar la temperatura del bitumen a un rango entre aproximadamente 280 y 420°C, a una presión no superior a aproximadamente 500 psi, con una velocidad espacial de entre

aproximadamente 0.1 h^{-1} y 3 h^{-1}. El catalizador se puede colocar en un reactor de lecho fijo convencional. Puede seguir un separador caliente, del que puede separarse una corriente de gas rica en vapor, CO_2 y H_2S del bitumen y analizarse. Los balances de masa del proceso pueden estar dentro del rango de aproximadamente 96-104% en peso. El objetivo, en algunas modalidades, puede ser producir un bitumen con un TAN menor a aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen, o menor a aproximadamente 0.7 mg KOH/g de bitumen. En el ejemplo de pruebas experimentales, cada catalizador se puede probar al menos una vez dentro del conjunto de condiciones indicadas. Alternativamente, se puede usar un método más sencillo para cribar los catalizadores sintetizados, permitiendo la selección de al menos uno para pruebas detalladas. Los catalizadores prometedores pueden someterse a pruebas más exhaustivas dentro del rango de las condiciones indicadas, según se desee.

Actualización parcial: Reducción De TAN Utilizando Catalizadores

En algunas modalidades, se proporciona aquí un proceso catalítico de vapor de lecho fijo que implica un catalizador microporoso y/o mesoporoso (por ejemplo, un catalizador de níquel/cerio que utiliza un soporte exclusivo de tamaño) que facilita la mejora parcial incluyendo por ejemplo reducción de TAN, viscosidad,

densidad, residuos, asfaltenos y/o reducción del contenido de azufre, o combinaciones de los mismos, en hidrocarburos producidos tales como petróleo entero crudo o bitumen. En otras modalidades, el proceso puede permitir el procesamiento de bitumen sin fraccionamiento, *visbreaking*, craqueo térmico o de vapor, u otros pasos tradicionales del proceso de reducción de la viscosidad, se puede realizar a baja presión, y/o puede no requerir el uso de hidrógeno (que está típicamente asociado con un depósito costoso). En algunas modalidades, el catalizador puede ser un catalizador desarrollado como se indicó anteriormente. En algunas modalidades, el catalizador está diseñado para anclar gasóleo de vacío (VGO) y moléculas más pequeñas en la red catalítica microporosa y/o mesoporosa del catalizador, sin atraer sustancialmente moléculas más grandes (dado que las moléculas de ácido tienden a ser más pequeñas que otros hidrocarburos con puntos de ebullición similares). En algunas modalidades, la red microporosa y/o mesoporosa puede tener propiedades no ácidas y la presencia de vapor puede prevenir o reducir la formación significativa de coque en la superficie externa de la red porosa y puede mantener las funcionalidades catalíticas activas por adición de oxígeno a partir de agua u otro donante de oxígeno. La red porosa puede enmarcarse en un arreglo monolítico para fácil reemplazo y caída de presión

mínima de reactor. El técnico en la materia reconocerá que el VGO tiene un perfil de materia prima de hidrocarburo pesado típico, típicamente indicado para reacciones de craqueo catalítico de fluidos (FCC).

Se llevó a cabo un proyecto pionero de investigación exploratoria sobre el uso de un proceso de mejora parcial catalítica de lecho fijo para la aplicación en campo, que puede ser para la reducción de la acidez y/o la reducción de la viscosidad en bitumen y/o petróleos pesados y que no requieran fraccionamiento. En este estudio, la aplicación de reacciones parciales de reformado con vapor bajo una configuración de lecho fijo se utilizó para la mejora parcial, como la reducción de TAN y/o la reducción de la viscosidad, en bitumen y petróleos pesados. Las condiciones del proceso utilizadas (baja presión 80-250 psi y 340-380°C, vapor al 5% en peso, 0.3-1 h^{-1} WHSV), la configuración del proceso (sólo se utilizaron un calentador y un reactor convencional de lecho fijo -- no fue necesario el fraccionamiento en este ejemplo), y el catalizador sólido empleado (catalizador sólido sintetizado) representa modalidades de los métodos, los sistemas y los procesos de mejora parcial, tal como se proporcionan en el presente documento.

La síntesis de los catalizadores en laboratorios, y su uso en laboratorio para la mejora parcial del bitumen,

se realizó mediante pruebas con gasóleo del vacío y bitumen (parcialmente diluido).

Dentro del rango de condiciones exploradas e indicadas aquí, el proceso fue capaz de producir VGO procesado parcialmente mejorado y bitumen con un TAN inferior a 0.05 mg KOH/g de petróleo. En algunos casos y condiciones, se obtuvieron incluso muestras con 0 mg KOH/g de TAN, mientras que se redujo significativamente la viscosidad de la materia prima hasta en aproximadamente 88%, entre otras mejoras (ver el Ejemplo 4 y otros ejemplos más adelante).

También como parte de esta investigación, se construyó una unidad de microplanta piloto continua y se usó para probar el desempeño de catalizadores bajo condiciones de estado estacionario, y para asegurar una recolección estable continua del balance de masa. El funcionamiento estable y el producción sostenido en la reducción de TAN y la mejora de otras propiedades durante el procesamiento de bitumen de rango completo para dos catalizadores seleccionados se evidenció durante docenas de horas.

Los catalizadores de metalosilicato probados para la reducción de TAN son diferentes no sólo en la composición química, sino también en términos de propiedades físicas (que tienen un efecto de tamiz molecular) a partir de lo que ya se conoce en la técnica. Las pruebas catalíticas,

tal como se describen en los ejemplos presentados en este documento, muestran al menos alguna actividad y selectividad de los catalizadores para favorecer la eliminación de las fracciones ácidas de materias primas tales como gasóleo de vacío o bitumen.

Mejora parcial: Reducción De La Viscosidad Utilizando Catalizadores Como Las Previstas En El Presente Documento

En ciertas realizaciones, se proporciona aquí un proceso catalítico de vapor de lecho fijo que implica un catalizador microporoso y/o mesoporoso (por ejemplo, un catalizador de níquel/cerio que utiliza un soporte exclusivo de tamaño) que facilita la viscosidad (y, opcionalmente, también TAN) en hidrocarburos producidos tales como petróleo entero crudo o bitumen. En otras modalidades, el proceso puede permitir el procesamiento de bitumen sin fraccionamiento, *visbreaking*, craqueo térmico o de vapor, u otros pasos tradicionales del proceso de reducción de la viscosidad, se puede realizar a baja presión (es decir, a menos de aproximadamente 500 psi), y/o puede no requerir el uso de hidrógeno (que está típicamente asociado con un depósito costoso). En algunas modalidades, el catalizador puede ser un catalizador desarrollado como se indicó anteriormente. En algunas modalidades, el catalizador está diseñado para anclar gasóleo de vacío (VGO) y moléculas más pequeñas en la red catalítica

microporosa y/o mesoporosa del catalizador, sin atraer sustancialmente moléculas más grandes. En algunas modalidades, la red microporosa y/o mesoporosa puede tener propiedades no ácidas y la presencia de vapor puede prevenir o reducir la formación significativa de coque en la superficie externa de la red porosa y puede mantener las funcionalidades catalíticas activas por adición de oxígeno a partir de agua que puede ser en la forma de vapor. La red porosa puede enmarcarse en un arreglo monolítico para fácil reemplazo y caída de presión mínima de reactor. El técnico en la materia reconocerá que el VGO tiene un perfil de materia prima de hidrocarburo pesado típico, típicamente indicado para reacciones de craqueo catalítico de fluidos (FCC).

Los resultados proporcionados en los siguientes ejemplos detallan procesos de mejora parcial catalítica incluyendo procesos de reducción de viscosidad para implementación en campo, los cuales pueden ser para reducción de viscosidad en hidrocarburos producidos, bitumen y/o petróleos pesados enteros y que pueden no requerir fraccionamiento, *visbreaking*, craqueo térmico o de vapor u otros pasos tradicionales del proceso de reducción de la viscosidad. La aplicación de reacciones parciales de reformado con vapor bajo una configuración una configuración de lecho fijo para la reducción de la

viscosidad en bitúmenes y petróleos pesados. Dentro del rango de condiciones exploradas e indicadas aquí, el proceso fue capaz de producir VGO procesado y bitumen con viscosidad reducida (ver el Ejemplo 4, Figuras 12, 13 y 21, para ejemplos).

Sin desear limitarse por la teoría, una posibilidad puede ser que la viscosidad se reduzca, al menos parcialmente, por la conversión de al menos parte de los hidrocarburos producidos en hidrocarburos de menor peso molecular (es decir, "más cortos") causados por la acción de un catalizador, tal como un catalizador como se describe en el presente documento.

En ciertas modalidades de los procesos descritos en este documento, el proceso puede reducir la viscosidad de hidrocarburos producidos y como tal puede ser considerado un proceso de mejora, que mejora los hidrocarburos producidos como bitumen o petróleo entero crudo.

Mejora Parcial y Mejora Parcial in Situ

En ciertas modalidades de los métodos, los procesos y los sistemas proporcionados, los métodos, los procesos o los sistemas, se pueden utilizar para realizar *in situ* la mejora parcial de hidrocarburos, tales como bitumen o petróleo crudo. En una modalidad posterior, un catalizador como se proporciona aquí, se puede introducir en el fondo de un pozo, depósito o depósito de hidrocarburo. El

catalizador puede causar una mejora parcial de los hidrocarburos, de tal manera que los hidrocarburos producidos del pozo pueden estar parcialmente mejorados. En algunas modalidades, el TAN, la viscosidad o el TAN y la viscosidad de los hidrocarburos del fondo del pozo pueden reducirse.

En una modalidad, se proporciona aquí un método para mejorar parcialmente los hidrocarburos *in situ*, el método comprende los pasos de:

exponer los hidrocarburos en un pozo, o depósito a un catalizador, lo que provoca una mejora parcial de los hidrocarburos;

producir los hidrocarburos parcialmente mejorados a la superficie; y

regenerar el catalizador;

en donde el catalizador se regenera a través de la exposición del catalizador a una fuente de oxígeno.

En una modalidad posterior, los hidrocarburos pueden mejorarse parcialmente por una reducción del TAN, una reducción de la viscosidad, una reducción de la densidad, una reducción del contenido de azufre o cualquier combinación de los mismos. En otra modalidad, el catalizador puede causar una descarboxilación de ácidos en los hidrocarburos. En otra modalidad, el catalizador puede

ser regenerado a través de la exposición del catalizador a una fuente de oxígeno como el agua, que puede estar en forma de vapor de agua, como una fuente de oxígeno, opcionalmente en el fondo del depósito, o pozo de hidrocarburos.

Ejemplos

Se describe el desarrollo exploratorio de procesos y métodos de mejora parcial catalítica de lecho fijo para la aplicación en campo de bitumen entero procesado sin la necesidad de fraccionamiento usando tecnología catalítica como se describe aquí. En algunas modalidades, la mejora parcial puede incluir reducción de viscosidad y/o reducción del TAN. Los siguientes ejemplos proporcionan información adicional sobre el desarrollo de estos métodos y procesos y no se pretende que sean limitantes de ninguna manera.

EJEMPLO 1 Pruebas de Reducción Catalítica de TAN con una Materia Prima VGO (TAN inicial de 4.2 mg KOH/g)

La Figura 7 muestra un esquema de una unidad usada para las pruebas catalíticas con materia prima VGO (teniendo un TAN inicial de 4.2 mg KOH/g). La Figura 8 muestra una representación esquemática de la microplanta piloto usada para la prueba de reducción del TAN de *dilbit*.

Las tablas 1 y 2 a continuación muestran los resultados de las pruebas de reducción de TAN de VGO a temperaturas de reacción de 400°C y 360°C, respectivamente,

y muestran el efecto de la temperatura en la reducción de TAN sin catalizadores (el aumento de la temperatura causa alguna reducción del TAN). El TAN del VGO original fue de 4.2 mg KOH/g. A partir de este cribado se obtuvo el catalizador C (3% de Ce, 2% de Ni, estructura de zeolita mesoporosa, TAN alcanzado 0.94) y se obtuvo el catalizador D (3% de Ce, 3% de Ni, estructura de zeolita mesoporosa, TAN alcanzado de 1.16) mostraron la mayor reducción del TAN del conjunto de catalizadores probados.

La Figura 9 muestra la destilación simulada de las pruebas realizadas con VGO;

TABLA 1: Cribado del catalizador con la unidad de microplanta piloto utilizando materias primas VGO (reducción del TAN a 400°C)

Cond. Reacción:	Temp reacción: 400° C P reacción: 40 psig SV: 1h-1						
		TAN (mg KOH/g muestra)					
	Térmico 400°C	CAT A	CAT B	CAT C	CAT D	CAT F	Materia prima(VGO)
TAN	2.73	1.43	1.32	0.94	1.16	2.15	4.19
% Reducción TAN	34.8	65.9	68.5	77.6	72.3	48.7	.....

	Balance de masa, Rendimiento de líquidos y gas					
	Térmico 400°C	CAT A	CAT B	CAT C	CAT D	CAT F
(%) Rendimiento de Gas HC	3.59	0.27	0.35	0.25	0.08	0.06
(%)Rendimiento de Líquido HC	96.41	99.73	99.65	99.75	99.92	99.94
Balance Masa HC	102.51	101.75	93.77	102.59	91.52	98.61
	Los rendimientos se definen como (g de Prod/g total de HC)*100					

Descripción de Catalizadores	
CAT A	3.0% Ce 0.5 % Ni
CAT B	3.0% Ce 1.0 % Ni
CAT C	3.0% Ce 2.0 % Ni
CAT D	3.0% Ce 3.0 % Ni
CAT F	6.0% Ce 3.0 % Ni

TABLA 2: Reducción de TAN de VGO (360°C) y efecto de la temperatura en la reducción de TAN sin catalizador

Cond Reacción:	Temp reacción: 360° C	P reacción: 40 psig	SV: 1h-1
	Térmico 360°C	CAT C	
TAN	3.33	2.44	
% Reducción TAN	14.3	42.3	

Efecto de la temperatura sobre la reducción del TAN sin catalizadores

	Térmico 360°C	Térmico 400°C	Térmico 440°C
TAN	3.33	2.75	2.0
% Reducción TAN	14.3	34.5	52.3

EJEMPLO 2 Caracterización analítica de muestras de dilbit y efecto térmico de la destilación física en TAN

El diluyente se destiló de dilbit (muestras de bitumen diluido) y el resto del petróleo se mezcló en la preparación para las pruebas catalíticas.

EJEMPLO 3 Comparación de la Reducción Catalítica del TAN con la Reducción Térmica del TAN

Los resultados proporcionados en el presente muestran las formulaciones de catalizadores exitosas de mejora

parcial de hidrocarburos cribadas usando una unidad microplanta piloto. Se muestran realizaciones con base en el uso de un catalizador y vapor para reducir el TAN (es decir, mediante la descarboxilación de ácido (por ejemplo, ácido nafténico)) de una fracción de gasóleo de vacío (343°C+) elegida como materia prima preliminar. Los catalizadores y la tecnología provista pueden, en algunas modalidades, usarse como una alternativa para el uso de adsorbentes e hidroprocesamiento. Los resultados sugieren que estos enfoques pueden ser adecuados para la ampliación potencial.

Se utilizó una microplanta piloto catalítica de lecho fijo para un ensayo continuo de 10 semanas de las mejores formulaciones de catalizador previamente identificadas. Para estas pruebas, el VGO se utilizó como materia prima y T= 400°C, P = 40 psi y SV = 1 h^{-1} se utilizaron como las condiciones de reacción. Se puede observar claramente que el comportamiento catalítico de los catalizadores C y D mostraron una reducción más alta del valor de TAN para VGO. La reactividad de estos dos catalizadores se estudió utilizando una fracción de bitumen cubierto a 180°C+ como materia prima para ensayos en la planta piloto catalítica de lecho fijo. Los resultados obtenidos se describen a continuación. Los datos en la Tabla 3 indican que la reducción del TAN es reproducible (véase resultados en la

Tabla 1 anterior) cuando se utiliza la unidad micro planta piloto de pruebas.

TABLA 3: Segundo cribado del catalizador con la unidad de la microplanta piloto utilizando materias primas VGO (Reducción de TAN a 400°C)

	Tabla 1	% Conv (34.3) y TAN (mg KOH/g muestra)					
	Térmico 400°C	CAT A	CAT B	CAT C	CAT D	CAT F	Materia prima (VGO)
% Conv (343)	28.6	28.50	28.60	29.5	17.50	6.10	
TAN	2.73	1.43	1.32	0.94	1.16	2.15	4.19
	Cond reacción:	Temp reacción: 400 C		P reacción: 40psig		SV: 1h-1	
	Tabla 2	Balance de masa, Rendimientos Líquidos y gas					
	Térmico 400°C	CAT A	CAT B	CAT C	CAT D	CAT F	
(%) Rendimiento de Gas	5.12	1.50	1.72	1.56	0.97	0.73	
(%) Rendimiento de Líquidos	94.88	98.50	98.28	98.44	99.30	99.27	
Bal Global Masa	105.72	99.12	91.71	102.00	96.70	96.07	

Descripción de Catalizadores	
CAT A	**3.0% Ce 0.5 % Ni**
CAT B	**3.0% Ce 1.0 % Ni**
CAT C	**3.0% Ce 2.0 % Ni**
CAT D	**3.0% Ce 3.0 % Ni**
CAT F	**6.0% Ce 3.0 % Ni**

Estos experimentos se realizaron en un reactor de flujo de lecho fijo de acero inoxidable de 30 cm (D_{ext} = ¾"). El reactor se cargó con 16 g de catalizador y el volumen restante se llenó con Grano Carburo de Silicio

Negro F6 (tamaño de partícula ≈ 2.8 mm) de Panadyne INC. Antes del empaquetado, este carburo se limpió a 80°C con una solución diluida de ácido nítrico y se lavó a fondo con agua destilada para disolver las posibles sales de hierro presentes. Para las pruebas térmicas el reactor está lleno completamente con el Carburo de Silicio Negro lavado. Las condiciones de reacción fueron: 360°C, 100 psi y 1 h^{-1} como la velocidad espacial (SV). El % de H_2O fue 5% (v/v) con respecto a la materia prima de bitumen 180°C+.

Antes de los experimentos catalíticos, se redujo in situ (en el reactor) a presión atmosférica el catalizador (C (3% Ce-2% Ni) o D (3% Ce-3% Ni)) aumentando la temperatura 5°C/min. Se utilizaron condiciones de reducción estándar para el catalizador de níquel soportado convencionales: 500°C y un tiempo de reducción de 5 h. Después del paso de reducción, la temperatura se bajó a 170°C en atmósfera de helio. Después de una hora la presión se elevó a 100 psi y se introdujo un flujo de agua de 12 mL/h. Después de 1 h bajo flujo de agua, el flujo de bitumen se introdujo con un flujo total de 1.8 mL/h y se dejó a la misma temperatura 30 minutos. Después de este tiempo, el flujo de agua se redujo a 0.9 mL/h y la temperatura en el lecho catalítico se incrementó de 170° a 360°C con una velocidad de calentamiento controlado de

5°C/min. Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción, la reacción fue llevada a proceder.

Durante la reacción, el efluente del reactor pasó a través de una trampa a 180°C y 100 psi a recolectar lo productos de hidrocarburos líquidos a través de otra trampa después de la válvula de contrapresión a temperatura ambiente para recolectar H_2O e hidrocarburos ligeros. Se analizaron los gases efluentes periódicamente en línea a través de cromatografía de gases. Los hidrocarburos líquidos producidos se recolectaron de la trampa y se analizaron. La representación esquemática de la planta piloto se muestra en la Figura 8.

Aunque la temperatura utilizada para los experimentos VGO en la microplanta piloto (400°C) está en la parte superior del rango de 280-420°C, los experimentos en diferentes materias primas mostraron que este nivel térmico puede, en algunos casos, ser menos deseable para ser usado con el bitumen, ya que la formación de coque puede ocurrir en algunos casos. Así, para la primera serie de pruebas con la planta piloto, se eligió una temperatura de 360°C por nuestra experiencia acumulada en la reactividad del bitumen.

Para seleccionar la presión de reacción apropiada (y para evitar la pérdida de componentes ligeros de la materia prima), las curvas de TBP y BP simuladas se calcularon

mediante simulación. En la Figura 10 se muestra la curva prevista para la presión del punto de burbuja. Es importante destacar que, para la temperatura elegida de 360°C, el punto de burbuja previsto es inferior a 35 psi; por lo que se eligió una presión de funcionamiento segura de 100 psi.

Para elegir la velocidad espacial, el criterio inicial fue baja, con el fin de compensar la menor severidad de las condiciones de reacción. Como resultado, se utilizó una velocidad espacial de 0.25 h-1. Se realizaron diferentes pruebas con y sin catalizadores, en las condiciones de operación previamente seleccionadas (360°C, 100 psi y 0.25 h^{-1}), para tener en cuenta para efectos puramente térmicos. La Tabla 4 muestra los primeros resultados obtenidos de la prueba térmica utilizando el bitumen de cubierta.

Estos primeros resultados señalaron tres cosas principales: i) el tratamiento térmico es capaz de disminuir el valor TAN por al menos el 50%; II) incluso si el craqueo térmico produce un valor TAN muy bajo, la cantidad de coque formado es casi 7 veces mayor que la del Craqueo por Vapor; y iii) para evaluar el papel de los catalizadores, condiciones de severidad menores deben ser elegidas.

Se llevó a cabo una prueba térmica y una prueba catalítica utilizando el catalizador D (uno de los mejores catalizadores estudiados) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. Los resultados confirman las ventajas del proceso catalítico sobre la remoción térmica del TAN. Se puede realizar la optimización de las condiciones, reproducibilidad adicional y pruebas repetidas, así como un tiempo más largo en la corriente. Estos resultados, sin embargo, demuestran un efecto del catalizador más allá de los errores de análisis TAN.

TABLA 4: Resultados de ejecución térmicas usando bitumen cubierto como materia prima

Temp (ºC)	P (psi)	SV (h^{-1})	Tiempo en corriente (h)	Tasa de flujo de H_2O (ml/h)	Tasa de flujo del Bitumen (ml/h)	TAN (mg KOH/g muestra)	Conv (%)	Rend coque* (%)
360≠	100	0.25	20	0.18	4.5	0.48	6	----
360≠	100	0.25	44	0.18	4.5	0.52	6	0.05
360	100	0.25	21	0	4.5	0.13	6	0.34

*% El rendimiento de coque se define como (masa de coque producida/masa de materia prima) * 100

≠ Misma ejecución

El valor del TAN experimental de la materia prima es 1.2 mg KOH/g de muestra.

La reducción del TAN, utilizando la formulación mejorada para el catalizador D es 75% (0.3 vs 1.2 mg KOH/g muestra). Un número TAN de 0.3 mg KOH/g de la muestra etiquetaría al bitumen como bitumen de TAN bajo.

TABLA 5 Ejecución preliminar del proceso de reducción de TAN utilizando el catalizador D, tal como se implementó en la planta piloto, en comparación con condiciones similares establecidas para la prueba térmica

Ejecución	Temp (°C)	P (psi)	SV (h^{-1})	Tiempo en corriente (h)	Tasa de flujo del H_2O (ml/h)	Tasa de flujo del Bitumen (ml/h)	TAN (mg KOH/g muestra)	Conv (%)
Térmico	360	100	1	7	0.9	18	1.0	2
Cat D	360	100	1	7	0.9	18	0.3	2

El valor de TAN experimental de la materia prima es de 1.2 mg KOH/g de la muestra.

EJEMPLO 4: Más pruebas catalíticas

La unidad empleada para pruebas catalítico posteriores se muestran en la Figura 8. El sistema se modificó para permitir el muestreo en periodos más largos. Los principales cambios de hicieron al sistema de separación (frío y calor) donde se aumentó la capacidad para la celebración de las muestras de 125 mL a 375 mL para el separador caliente y entre 75 mL y 125 mL para el

separador frío. También se realizaron cambios menores en las tuberías del gas.

Antes de la reacción, los sólidos se redujeron *en situ*. Las condiciones de reducción se dan en la Tabla 6.

TABLA 6: Condiciones de Reducción

Condición	Valor
Reducción de temperatura (°C) Presión de Reacción (psi)	500 atmosférico
Reducción de tiempo (h) Reducción de gas	5 Hidrógeno

Se utilizaron los catalizadores C y D (3% de Ce-2% de Ni y 3% de Ce-3% de Ni, respectivamente) para las pruebas catalíticas porque mostraron la mejor producción en ensayos previos con VGO como se ha descrito anteriormente. Una prueba más larga (168 h) se llevó a cabo con el catalizador C para evaluar el efecto de la temperatura y velocidad espacial. Las condiciones estudiadas y el tiempo en corriente se muestran en las Figuras 11 (A a C). La prueba de más de 168 h (que se muestra en la Figura 11(A)) se realizó con el catalizador C y produjo una reducción del TAN alto (64%) y alta viscosidad (86%) (ver la Figura 11(B)), así como el contenido de olefina baja (ver Figura 11(C)).

Para el catalizador D, se usaron las condiciones 380°C, 120 psi y 0.5 h^{-1} y el tiempo de reacción fue de 72 h. Los resultados (mostrados en la Figura 12) muestran una

reducción significativa del TAN y una reducción de la viscosidad. En este caso, se observan una reducción del TAN y una reducción de la viscosidad. En algunas modalidades de procesos como se describe en este documento, puede reducirse el TAN, la viscosidad puede reducirse o ambos la viscosidad y el TAN pueden reducirse.

La Figure 13 muestra el TAN, la Viscosidad, la °API y Bromo resulta en dilbit 180°C+ en comparación con la materia prima bajo las condiciones de tratamiento del catalizador C (Cat C) y del catalizador D (Cat D). Los resultados obtenidos muestran que el proceso produce un TAN bajo y una baja formación de olefinas para el bitumen 180°C+. No sólo se mejoró el TAN, sino que también se obtuvo una disminución significativa de la viscosidad, lo que también es deseable, ya que las mejoras de la viscosidad pueden significar, por ejemplo, una reducción de la cantidad de agente diluyente necesaria.

La Figura 14 muestra condiciones de operación con respecto al tiempo durante la prueba del catalizador C (Cat C) y el catalizador D (Cat D); Las condiciones de operación fueron estables durante el tiempo en corriente para ambos catalizadores. Los balances de masa de hidrocarburos cerraron en 99%. La diferencia de 1% está dentro del error experimental.

Se probó el efecto de la temperatura y velocidad espacial (SV) en la calidad de los productos líquidos. los resultados obtenidos durante la prueba del catalizador C donde se estudió el efecto de la temperatura y la velocidad espacial en la conversión, el número de bromo, el °API, el TAN y la viscosidad.

La disminución de la SV o el aumento en la temperatura (en el rango estudiado) no modificaron significativamente la calidad del producto, con la excepción de la viscosidad que disminuyó considerablemente con el aumento de la gravedad de la reacción. Las Figuras 15(A) y 15(B) ilustran adicionalmente este resultado, y la Figura 15(C) muestra el resultado del tratamiento del catalizador C (Cat C) tanto a la temperatura más elevada (380°C) como a la SV de 0.5 h^{-1} (y 120°C) Psi), que produjo una reducción significativa de la viscosidad del dilbit 180°C+. De hecho, cuando la temperatura aumenta y, simultáneamente, la velocidad espacial disminuye, se observa un cambio en la calidad de los productos líquidos; la disminución de la viscosidad es dramática, como se muestra en la Figura 15(C).

La misma tendencia se observa con °API como se muestra en la Figura 16 (que utilizó el catalizador C), lo que evidencia efectos separados de velocidad espacial y temperatura en °API.

De nuevo, cuando tanto la temperatura aumenta como la velocidad espacial disminuye, se observa un cambio en la calidad de los productos líquidos (Gravedad API), como se muestra en la Figura 17. La distribución de productos de gas para este catalizador (catalizador C) se muestra en la Tabla 9.

TABLA 7: Efecto de las condiciones de la reacción de conversión, número de bromo, °API, TAN y Viscosidad

Tiempo en corriente (h)	T °C	P (psi)	SV (h^{-1})	% Conv (545+)	Viscosidad@40°C (cp)	Número de Bromo (gBr2/100g muestra)	TAN (mg KOH/100g muestra)	°API
72	360	120	1	5.0	16481	17.6	1.2	8.1
96	360	120	0.5	4.8	11329	20.2	1.1	8.4
144	380	120	1	7.4	5567	20.9	1.1	8.7
168	380	120	05	15	2859	24.5	0.47	10.5
Bitumen 180 °C					19814	12.4	1.3	7.8

El producto principal de la reacción, para todas las condiciones de reacción, fue H_2. A medida que avanza la reacción, y la gravedad de la reacción aumenta, se observa una disminución en la producción de H_2, acompañada por una disminución en la producción de CO_2 y un aumento en la producción de metano. Este resultado sugiere que metanización puede estar ocurriendo. La formación de H_2S en cantidades suficientes sugiere que la hidrodesulfuración (HDS) o un mecanismo alternativo de la producción de H_2S, puede también tomar lugar, que puede indicar una reducción

en el contenido de azufre, por ejemplo, una reducción de mercaptanos, de los hidrocarburos producidos.

La Figura 18 muestra los resultados de HDS obtenida para el catalizador C. Un aumento en la temperatura y la disminución de la velocidad espacial produjeron un aumento de la HDS de aproximadamente 5 a 6%; Sin embargo, el cambio simultáneo de ambos parámetros produjo un aumento de alrededor del 10%, lo que indica un efecto sinérgico de la velocidad espacial y la temperatura en la reacción de HDS.

La Figura 19 muestra la evolución de la conversión con el tiempo de flujo para el Catalizador D. Se puede observar que el catalizador D fue estable durante las 72 h de reacción La reacción se realizó a 380°C, 120 psi y una SV de 0.5 h -1. El TAN se redujo a aproximadamente 0.2, y la viscosidad a aproximadamente 2514 cp. La calidad del producto, en términos de TAN, °API, número de Bromo y Viscosidad fue muy buena. En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos. Se observó una reducción considerable de TAN, acompañada de una disminución espectacular de la viscosidad, y un aumento en °API (que también indica una disminución de la densidad).

TABLA 8: Resultados de TAN, °API, Número de Bromo y Viscosidad de los productos líquidos para el catalizador D

Muestra	% Conv (545+)	Viscosidad @40°C (cp)	Número de Bromo (gBr2/100g muestra)	TAN (mg KOH/100g muestra)	°API
Cat D 72h	18	2514		0.2	8.9
Dilito 180 °C+	_____	19814	12.4	1.3	7.8

La distribución del producto de gas obtenida para el catalizador D se muestra en la Tabla 10.

La distribución de productos de gas del catalizador D fue similar a la del catalizador C: el producto más abundante fue H_2, seguido de metano, con baja formación de CO_2 y cantidades moderadas de H_2S. La reproducibilidad se muestra en la Figura 20, que muestra que, en comparación con la materia prima de bitumen en sí, el catalizador C (en las condiciones descritas) puede producir un fluido hidrocarbonado resultante para el cual la destilación se produce de forma reproducible a temperaturas más bajas, evidenciando además que el bitumen se mejora parcialmente.

TABLA 9: Distribución de productos de gas con el tiempo de corriente para el catalizador C

Tiempo	T (°C)	P (psi)	SV (h^{-1})	Conv (%)	H_2	CH_4	CO_2	C_2-	C_2	C_3-	C_3	iC_4+C_4-	C_4	IC_3	C_3	H_2S
42h55min	360	120	1	5	65.96	10.24	3.32	0.52	3.32	1.49	3.06	1.49	1.84	0.61	0.79	7.36
48h34min	360	120	1	5	66.67	9.95	3.46	0.59	3.37	1.52	2.95	1.43	1.69	0.76	0.84	6.77
72h	360	120	1	5	70.13	9.67	3.14	0.31	2.75	1.42	2.75	1.42	1.73	0.55	0.71	5.42
85h54min	360	120	0.5	4	69.07	8.92	2.8	0.53	3.02	1.36	2.72	1.36	1.59	0.53	0.68	7.43
96h12min	360	120	0.5	4	59.25	9.77	0.51	3.91	9.26	1.37	2.75	1.30	1.59	0.51	0.65	9.13
115h	360	120	1	4	61.72	8.46	0.77	3.85	8.60	1.33	2.59	1.26	1.54	0.56	0.63	9.14
131h30min	380	120	1	7	47.21	14.21	0.75	6.76	13.94	2.08	4.27	1.67	1.88	0.55	0.92	5.75
162h	380	120	0.5	15	40.17	15.37	0.66	7.98	14.67	2.29	5.55	2.19	2.74	0.83	1.53	6.03
168h	380	120	0.5	15	45.46	14.19	0.58	7.26	13.07	2.02	4.94	2.09	2.60	0.77	1.41	5.62

La Figura 21 proporciona una comparación entre los resultados obtenidos con los catalizadores C y D. Las condiciones de reacción fueron 380°C, 120 psi y 0.5 h^{-1}. El valor de la viscosidad se determina a 40°C. Los catalizadores se comportan semejantemente. Pueden realizarse tiempos de reacción más largos con estos catalizadores con el fin de evaluar adicionalmente la estabilidad. Los resultados obtenidos en esta prueba demostraron que los procesos fueron exitosos para el tratamiento de bitumen 180°C+ : TAN bajo junto con la formación baja de olefinas. Adicionalmente, se logró una mejora en °API y una reducción en la viscosidad. La disminución considerable de la viscosidad probablemente

afectaría positivamente la cantidad necesaria del agente diluyente.

Los resultados obtenidos hasta ahora son exitosos y prometedores. El técnico en la materia reconoce que es posible que las condiciones estudiadas pueden ser variadas y/o mejoradas sin apartarse del alcance de esta aplicación.

EJEMPLO 5: Pruebas Ampliadas con Catalizador D

Los experimentos de ensayo largos catalíticos se realizaron usando el catalizador D (Cat D). Se evaluaron las condiciones operativas como velocidad espacial, contenido de agua y presión de la reacción, y se realizó la caracterización de la materia prima y los productos.

La Figura 22 muestra los efectos de la velocidad espacial en un proceso del catalizador D; Las condiciones fueron las siguientes: temperatura de 360°C, presión de 120 psi y contenido en agua del 5%. Esta prueba ampliada con el catalizador D implica reproducibilidad del proceso durante las primeras 208 h. Los resultados sugieren que a mayor velocidad espacial se reduce la magnitud de la reducción de la viscosidad, mientras que el TAN y la reducción de la viscosidad se mejoran a la velocidad espacial más baja probada.

La Figura 23 muestra los efectos del contenido de agua y la presión en el comportamiento del catalizador D dentro del proceso. Estos datos sugieren que el contenido

de agua entre los límites probados no afecta significativamente a la reducción del TAN, en contraste con la reducción de la viscosidad que se mejora ligeramente a menor contenido de agua y reducción de la densidad que se mejora ligeramente a mayor contenido de agua. La reducción del TAN se mejora con una presión de funcionamiento más baja. Las presiones entre los límites probados no afectan significativamente la densidad y la reducción de la viscosidad.

TABLA 10: Distribución de productos de gas con el tiempo de corriente para el catalizador D

Tiempo	T (ºC)	P (psi)	SV (h-1)	H_2	CH_4	CO_2	C_{2-}	C_2	C_{3-}	C_3	iC_4+ C_{4-}	C_4	IC_3	C_3	H_2S
39h18min				44.32	13.77	0.61	7.04	12.99	1.87	4.63	1.97	2.41	0.85	1.29	8.24
43h16min				44.34	14.12	0.56	7.09	12.61	1.83	4.64	1.96	2.39	0.78	1.34	8.35
63h31min				44.03	14.63	0.61	7.50	12.99	1.98	4.91	2.08	2.52	0.92	1.47	6.34
67hr44min	380	120	0.5	43.21	13.29	0.56	6.84	12.70	1.82	4.52	1.94	2.41	0.85	1.41	10.45
72h				44.23	14.03	0.59	7.15	12.90	1.88	4.70	2.00	2.45	0.85	1.39	7.83

Una vez más H_2 es el gas producido predominantemente seguido de metano, presumiblemente resultante de una reacción de metanización de dióxido de carbono.

EJEMPLO 6: Determinación de la Producción de Olefinas

Los hidrocarburos insaturados (es decir, alquenos u olefinas) se producen en cualquier proceso de refinado en el que están implicadas altas temperaturas, debido a las

reacciones de craqueo térmico que se producen una vez que se ha superado la temperatura de 350-370°C. Los alquenos son compuestos reactivos que pueden generar resinas y polímeros que dificultan las operaciones de transporte, almacenamiento y refinación debido a la deposición sólida. Por esta razón, estos compuestos son por lo general no deseados en cualquier fracción de petróleo y su presencia se utiliza rutinariamente como una guía para posibles problemas derivados del proceso. La insaturación en petróleo y productos derivados del petróleo se determina de forma rutinaria mediante la titulación del número de Bromo [14], que proporciona aproximadamente el % de olefinas en peso al dividir # de Br entre 2. En Canadá, se ha estandarizado un método con base en ^{1}H-NMR (resonancia magnética nuclear de protón) por la CAPP (Asociación Canadiense de Productores de Petróleo) para la determinación del contenido de mono-olefina en bitumen/bitumen mejorado [15]. Este método de ^{1}H-NMR utiliza un pico conocido de 1-deceno (aproximadamente 1% en peso, conocido con precisión a 0.1 mg más próximo) para proporcionar una estimación de mono-olefinas comparando la muestra pura con respecto a la de pico [15]. La metodología de CAPP fue aplicada a muestras seleccionadas de este trabajo; resultados se presentan en la Tabla 11.

TABLA 11: Determinación de la insaturación para muestras seleccionadas utilizando el método de CAPP de ^{1}H-NMR [15] y el método del Número de Bromo

Muestra	Masa % Olefina como 1-deceno	Número de Bromo
Bitumen 180C+	0.078	12.4
CAT C(2) 72h 360°C-110psi-1h^{-1}	0.481	17.6
CAT C(2) 96h 360°C-120psi-0.5h^{-1}	0.154	20.2
CAT C(2) 168h 380°C-120psi-0.5h^{-1}	0.491	24.5
CAT C(2) 120h 360°C-120psi-1h^{-1}	0.396	16.1
CAT C(2) 144h 380°C-120psi-1h^{-1}	0.407	20.9
CAT D(2) 48h 380°C-120psi-0.5h^{-1}	0.412	24.3
CAT D(2) 72h 380°C-120psi-0.5h^{-1}	0.667	24.5

Como se muestra, el contenido de olefina está por debajo del nivel de 1% en peso para todas las muestras probadas, indicando que no se espera que los procesos catalíticos descritos en la presente invención induzcan formación de olefinas más allá del límite de 1% en peso, como se muestra en este ejemplo.

EJEMPLO 7: Datos de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 24 muestra el monitoreo de la funcionalidad de ácido carboxílico a través de FTIR de la materia prima de hidrocarburos producidos y el producto de una reacción de la materia prima en presencia del catalizador D a 120 psi, 360°C, 0.3 h^{-1} y más de 392 h. Como se muestra, la desaparición del ácido carboxílico resultante del procesamiento del catalizador D. Los resultados demuestran que la desaparición del ácido carboxílico resultante del

procesamiento del catalizador D, lo que apoya la observación de la reducción del TAN.

EJEMPLO 8: Consideraciones del Proceso

El procedimiento de mejora parcial tal como se describe en la presente invención puede llevarse a cabo, en una modalidad, entre, por ejemplo, dos separadores petróleo-agua (ver la Figura 4), con el fin de reducir tanto la proporción de agua presente en el sistema como la cantidad de diluyente presente. El agua y el/los diluyente(s) aumenta(n) innecesariamente el volumen del reactor y pueden, en algunas modalidades, afectar negativamente el comportamiento del sistema catalítico. Una alternativa a este esquema podría ser la colocación descendiente del proceso de separación de petróleo y agua.

El procedimiento puede, en una modalidad, comprender un calentador tal como un horno para llevar la temperatura y presión del bitumen parcialmente diluido a, por ejemplo, 350-380°C y 150-350 psi, respectivamente. La materia prima se puede pasar a través de un lecho catalítico fijo con una formulación de catalizador. Suponiendo que el contenido de agua del líquido es suficiente y no excesiva para proporcionar el rango de vapor adecuado para el proceso, no habrá necesidad de un separador flash antes del horno. Un intercambiador de calor para precalentar antes del horno puede ser incorporado para separar una porción del agua y

el disolvente, llevando estos componentes a valores aceptables para el proceso. El disolvente recuperado puede reincorporarse de manera descendiente del proceso mientras que el agua recuperada puede ser enviada al tratamiento junto con el agua de, por ejemplo, el recipiente de eliminación de agua libre (FWKO). Los efluentes del reactor de lecho fijo se pueden dirigir a un separador flash para liberar gases resultantes de la reacción (los gases pueden incluir, por ejemplo, CO_2, H_2, H_2S y/o gases de hidrocarburo C1-C4) en proporciones muy bajas, y el producto de hidrocarburo líquido de TAN reducido.

EJEMPLO 9: Se contemplaron estudios para identificar catalizadores adecuados e investigar procesos de mejora catalítica tales como TAN, viscosidad, densidad y/o reducción del contenido de azufre.

Un catalizador adecuado para procesos de mejora parcial como se describe aquí puede ser cualquier catalizador adecuado que produzca una reducción del TAN, viscosidad, densidad y/o contenido de azufre en los hidrocarburos producidos. Ejemplos de experimentos para determinar si un catalizador es capaz de reducir TAN, viscosidad, densidad y/o contenido de azufre pueden incluir cualquiera de los descritos en el presente documento, y pueden incluir los descritos a continuación.

Se puede usar una unidad de microplanta piloto, tal como se ha descrito anteriormente, para llevar a cabo experimentos catalíticos en presencia de vapor y un reactor catalítico de lecho fijo. Un proceso para la actualización parcial catalítica, incluyendo TAN, viscosidad, densidad y reducción del contenido de azufre, puede ser extensivamente experimental simulado en la planta piloto de micro mediante una zona de calefacción para llevar la temperatura del bitumen o dilbit a un rango de entre aproximadamente 280°C y 420°C, a una presión no superior a unos 500 psi y con una velocidad espacial entre aproximadamente 0.1 h^{-1} y 3 h^{-1}. El catalizador puede colocarse en un reactor de lecho fijo convencional, seguido de un separador caliente del que se puede separar una corriente de gas rico en vapor, CO_2 y H_2S (productos de gas procedentes de la desacidificación del petróleo crudo) de los hidrocarburos producidos tales como bitumen y analizarse. Los balances de masa del proceso pueden estar dentro del rango de aproximadamente 96– 04% en peso. El objetivo, en algunas modalidades, puede ser producir un bitumen con un TAN menor a aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen, y en una modalidad preferible menor a aproximadamente 0.7 mg KOH/g de bitumen.

Un catalizador, tal como los aquí descritos, puede sintetizarse u obtenerse de otro modo, y puede evaluarse en un proceso de pruebas durante un periodo de aproximadamente

tres semanas en un primer paso dentro del conjunto de condiciones aquí indicadas, hasta alcanzar un TAN de aproximadamente 0.7 mg KOH/g de bitumen o hasta alcanzar un TAN de aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen tras la desactivación. Los catalizadores que se someten a esta larga prueba preliminar pueden, en algunas modalidades, ser catalizadores adecuados. Los catalizadores pueden estudiarse adicionalmente mediante el envejecimiento acelerado (es decir, velocidades espaciales elevadas a temperatura y TAN objetivo inferiores a aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen).

Se entenderá que los catalizadores adecuados para su uso en métodos y procedimientos de reducción de TAN catalítico como se describen aquí pueden incluir cualquier catalizador que reduzca TAN, opcionalmente a través de descarboxilación ácida, tal como se proporciona en el presente o como puede ser conocido por el técnico en la materia teniendo en cuenta la información divulgada en la presente solicitud. Catalizadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, catalizadores con base en Ni-, Cu o Ce, o catalizadores que comprenden combinaciones de sus metales. El catalizador puede, en algunas modalidades, comprender la estructura de una red de soporte porosa que permita el contacto con de ácido, pero evitando contacto con al menos algunos de los componentes de los

hidrocarburos producidos. En otra modalidad, un catalizador adecuado puede catalizar la descarboxilación de un ácido carboxílico presente en los hidrocarburos producidos. En una modalidad posterior, un catalizador adecuado puede catalizar la descarboxilación de un ácido carboxílico, generando así deficiencias de oxígeno o vacantes de oxígeno en el catalizador. En aún otra modalidad, un catalizador adecuado puede ser un catalizador en el que las deficiencias de oxígeno o vacantes de oxígeno pueden volverse a llenar a través de la exposición a una fuente de oxígeno, de este modo regenerando el catalizador, que puede extender la vida útil del catalizador.

La fuente de oxígeno puede ser cualquier fuente de oxígeno adecuada como el agua, que puede ser en forma de vapor o vapor de agua. En otra modalidad, la fuente de oxígeno puede ser agua o agua contenida con o en los hidrocarburos producidos, agua añadida al catalizador en forma de vapor, líquido o vapor de agua, o cualquier combinación de las mismas. Otras fuentes de oxígeno pueden incluir, pero no se limitan a, aire, O_2, CO_2, un peróxido u otra fuente de oxígeno adecuada, como se conoce por un técnico en la materia

En ciertas modalidades, un catalizador que se selecciona usando uno, algunos o todos los métodos

descritos en este ejemplo o descrito de otro modo en esta solicitud.

Las variables de proceso pueden, en algunas modalidades, ser evaluadas como sigue:

Evaluación de variables: Durante un estudio de variables iniciales (es decir, aproximadamente 1.5 meses), cada catalizador (temperatura y velocidad espacial horaria en peso) se puede evaluar con respecto a las condiciones operativas iniciales para una primera comparación de prueba larga de aproximadamente tres semanas por catalizador. Durante este período, se pueden producir al menos ocho balances de masa por duplicado, con verificación final de estabilidad realizando dos balances de masas más en la primera condición probada durante el periodo, para un total de diez balances de masa por catalizador. Cada balance de masa puede ser sometido a al menos algunos de los siguientes análisis de caracterización: TAN, Número de Bromo, Sim Dist, micro-C, viscosidad a 60°C, gravedad API a 15.6°C y/o cualquier otro análisis adecuado, tal como cualquier análisis adecuado descrito en el presente documento. Operación estable larga: estos estudios pueden consistir en operar en condiciones estándar elegidas para cada catalizador que aseguren un TAN inicial de 0.7 mg KOH/g de bitumen en el bitumen procesado. Esto significa que cada condición estándar puede ser específica para el

catalizador, y puede ser igual o diferente para cada uno de ellos. Durante este período, se puede realizar un monitoreo continuo 24/7 de una planta y cada prueba puede durar un máximo de tres semanas si el catalizador continúa produciendo un bitumen con un TAN de aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen o menos. Si se sobrepasa ese valor, puede finalizarse la prueba. Se puede realizar una verificación diaria de TAN, Número de Bromo y Sim Dist, completando un balance de masa diario.

Operación de Envejecimiento del Catalizador: los catalizadores que alcancen tres semanas de funcionamiento estable prolongado con un TAN inferior a 1 mg KOH/g de bitumen pueden someterse a esta prueba de envejecimiento rápido. La prueba de envejecimiento puede comprender el aumento de la velocidad espacial entre 3 a 5 veces la velocidad espacial probada en la operación estable larga, mientras que el aumento de la temperatura de funcionamiento a un nivel tal que un TAN mínimo de 0.7 mg KOH/g de bitumen se obtiene establemente en el bitumen procesado. Esta condición puede realizarse durante varias semanas hasta que se desactive a niveles del TAN superiores a aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen, o durante al menos dos meses de funcionamiento continuo 24/7 con un TAN inferior a aproximadamente 1 mg KOH/g de bitumen, lo que suceda primero.

Una o más modalidades ilustrativas se han descrito a modo de ejemplo. Resultará evidente para los técnicos en la materia que se pueden hacer una serie de variaciones y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones.

Descripción Detallada de las Formulaciones y Síntesis del Catalizador

En relación con la descripción de las formulaciones de catalizadores proporcionadas anteriormente, la presente invención se refiere a nuevos materiales porosos catalíticos de metalosilicato (MSC) novedosos que en su forma calcinada tienen una composición de la relación molar:

$SiO_2 : mCeO_2 : nXO$ (1)

donde X es un elemento divalente seleccionado del grupo que consiste de níquel, cobre, cinc y mezclas de los mismos y donde m es de 0.001 a aproximadamente 0.5 y n es de 0.001 a aproximadamente 0.5.

La invención describe además un método para la preparación de los materiales MSC. Generalmente, el método incluye los pasos de:

a) preparar un gel dentro de un medio ácido (preferiblemente con un pH menor a 2) que contiene el cerio, elementos divalentes y silicio y una fracción orgánica (R);

b) aumentar el pH de los medios ácidos al valor deseado (usualmente mayor a 6 y en la mayoría de los casos en el rango de 12 a 14).

c) formar una composición de MSC por tratamiento hidrotérmico.

En una forma sintetizada (es decir, después del tratamiento hidrotérmico), los materiales MSC contienen la fracción orgánica (R), usualmente de la familia de tetraalquilamonio, que se usa para guiar el producción del sistema poroso deseado en la estructura de silicato. R se puede eliminar por calcinación.

También, en una modalidad posterior, las composiciones pueden incluir un catión inorgánico adicional (M) como sodio, potasio, litio o mezclas de los mismos. Sobre una base anhidra y en términos de relación molar de óxidos, los materiales sintetizados tienen las siguientes composiciones:

$aM_2O : bR: SiO_2 : mCeO_2 : nXO : yH_2O : zAC$ (2)

donde M es un catión inorgánico seleccionado de sodio, potasio, litio, cesio, rubidio o una mezcla de los mismos, R es una fracción orgánica que tiene una estructura que dirige las propiedades para la porosidad, a es de 0 a 10 y b es de 0.01 a 0.2, m está entre 0.001 y aproximadamente 0.5; n está entre 0.001 y aproximadamente 0.5; y es de 1 a 300; z es de 0.1 a 3; X es níquel, cobre o

zinc o una combinación de los mismos; AC es una fuente de ácido; y en donde después de un tratamiento hidrotérmico la composición tiene una estructura de silicato con estructura micro y/o mesoporosa.

Los materiales de metalosilicato porosos de la presente invención se pueden sintetizar con elementos químicos de silicio, cerio y divalentes tales como níquel, cobre, zinc o mezclas de los mismos que tienen la composición química SiO_2 : $mCeO_2$: nXO como se ha descrito anteriormente; los estructuras adecuadas de silicato son por ejemplo: cualquier estructura silícea microporosa, por ejemplo, las estructuras silíceas de MFI, MEL, MTW, FER, MEI, MTT, MWW, STT, SGT o RTE (utilizando los códigos de tres letras establecidas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada -IUPAC- [1] y adoptadas para cada tipo de estructura por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA)), cualquier estructura mesoporosa siliciosa ordenada (OMS) con tamaños de poro entre 2 y 50 nm según se define por IUPAC y que se refieren usualmente en la literatura mediante códigos de letras que pueden ser seguidos por un número [2] como las estructuras SBA-15, SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, MCM-41, MCM-48, MCM-50, MSU, TLCT o CMK, cualquier estructura mesoporosa silícea desordenada (DMS) y combinaciones de ellas.

Los materiales MSC de la presente invención son térmicamente estables y en la forma calcinada exhiben propiedades texturales que los hacen particularmente útiles en procesos de reducción catalítica del TAN de vapor de materiales de materia prima de hidrocarburos. Si está presente, el catión alcalino original del material sintetizado se puede dejar en el sólido calcinado o puede ser reemplazado de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica por intercambio iónico con otros tipos de cationes El aluminio y el hierro no se requieren en los materiales preparados; sin embargo, rastros de estos elementos pueden terminar en el metalosilicato poroso producido al estar presentes como rastros de contaminantes en las fuentes empleadas de materias primas.

Preferiblemente, los materiales sintetizados se calcinan para eliminar la totalidad o una gran parte de la plantilla orgánica utilizada. Este tratamiento térmico es realizado generalmente por calentamiento a una temperatura de al menos 450°C durante al menos 1 minuto y generalmente no más de 24 horas. Por conveniencia, el aire a presión atmosférica es deseable para el tratamiento térmico.

Los materiales MSC de la presente invención tienen propiedades útiles en la reducción catalítica del TAN por vapor de materias primas de hidrocarburos. Los materiales MSC de la presente invención se pueden incorporar con

aglutinantes, arcillas, sílice, alúmina, combinaciones u otros materiales que son conocidos en la técnica para producir formas y tamaños deseables adecuados para su uso en la reducción catalítica del TAN por vapor de materias primas de hidrocarburos. Los materiales MSC pueden ser modificados con uno o más elementos o compuestos por deposición, oclusión, intercambio iónico u otras técnicas conocidas por los técnicos en la materia para potenciar, complementar o alterar las propiedades o utilidad de los metalosilicatos porosos novedosos de la presente invención.

Los materiales MSC de la presente invención se pueden preparar a partir de una mezcla de reacción que contiene una fuente de silicio, una fuente de iones alcalinos (M), tales como sodio, potasio, litio, cesio, rubidio, mezclas de los mismos, una fuente de cerio, una fuente de elementos divalentes (X) tales como níquel, cobre, zinc o mezcla de los mismos, una fuente de plantilla orgánica (R) como iones tetraalquilamonio, una fuente de ácido (CA) como el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y agua, con una mezcla de reacción, preferiblemente con una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, dentro de los rangos mostrados en la Tabla 12.

TABLA 12-Preparación de Gel

Relación Molar de los Reactivos	Rango Útil	Rango Preferible
XO/SiO_2	0.001 a 0.5	0.01 a 0.5
CeO_2/SiO_2	0.001 a 0.5	0.01 a 0.5
M_2O/SiO_2	0.01 a 10	0.1 a 5
R/SiO_2	0.01 a 2	0.05 a 1
AC/SiO_2	0.1 a 3	0.3 a 2
H_2O/SiO_2	1 a 300	a 200

Las fuentes preferibles de SiO_2 incluyen, pero no se limitan a, silicato de sodio (vidrio soluble), sílice coloidal, metalosilicato de sodio, sílice pirógena, óxido de silicio y/o arcillas. Las fuentes preferibles de CeO_2 incluyen, pero no se limitan a sales solubles, hidróxidos y/u óxidos de cerio. Las fuentes preferibles de XO incluyen, pero no se limitan a sales solubles, hidróxidos y/u óxidos de níquel, cobre o zinc. Las fuentes preferibles de R son sales de tetraalquilamonio y/o hidróxidos. Las fuentes preferibles de M son sales, óxidos y/o hidróxidos de sodio, potasio, litio, cesio y/o rubidio, el recomendado, las fuentes preferibles de AC son ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico.

La preparación de la mezcla de gel requiere inicialmente que el serio y los otros metales estén en una solución ácida junto con la fuente de silicio, y entonces, el pH se eleva hasta el valor deseado para el subsiguiente tratamiento hidrotérmico. Por lo tanto, se sugiere una adición preferible de reactivos. El tratamiento hidrotérmico puede llevarse a cabo en condiciones estáticas o en agitación en un recipiente de reactor adecuado, tal como, por ejemplo, autoclaves de acero inoxidable El rango útil de temperaturas requerido para el tratamiento hidrotérmico es de aproximadamente 25°C a aproximadamente 250°C durante un período suficiente para completar el producción de MSC a la temperatura dada, por ejemplo, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 30 días. El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo preferiblemente a presión autógena. Después de que se lleva a cabo el proceso hidrotérmico, los sólidos producidos se separan del licor madre, se lavan con agua y se secan. El secado se puede llevar a cabo desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 150°C durante un periodo de 6 horas hasta 48 horas.

Los materiales MSC de la presente invención, su método de preparación y su uso como catalizadores para la reducción catalítica del número de ácido total por vapor en

materias primas de hidrocarburos se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 10

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos para obtener seis composiciones diferentes de materiales porosos MSC de cerio-níquel-silicato que tienen una estructura cristalina MFI (denominada Ce-Ni-MSC-MFI) de la presente invención. En estas preparaciones, se emplearon los siguientes reactivos; silicato sódico (26.5% en peso de SiO_2, 10,6% en peso de Na_2O), nitrato de cerio (III), nitrato de níquel (II), hidróxido de sodio, bromuro de tetrapropilamonio (TPA), ácido sulfúrico y agua desionizada. Las sales se disolvieron en una solución de ácido sulfúrico diluida, y después, el silicato de sodio se añadió a la solución ácida para producir una mezcla de gel ácida. A continuación, el hidróxido de sodio se añadió lentamente hasta que el pH se elevó hasta aproximadamente 11 a 12. Las mezclas se agitaron durante 30 minutos para producir seis muestras con un gel fluido uniforme con las composiciones molares mostradas en la Tabla 13.

TABLA 13 Composiciones de Muestra

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS (RELACIONES DE MOLES)						
Muestra	CeO_2/SiO_2	NiO/SiO_2	Na_2O/SiO_2	TPA/SiO_2	H_2SO_4/SiO_2	H_2O/SiO_2
1	0.0150	0.0054	0.8722	0.1079	0.7504	18.23
2	0.0151	0.0118	0.8810	0.1086	0.7439	18.41
3	0.0152	0.0226	0.8914	0.1078	0.7407	18.51
4	0.0151	0.0354	0.8711	0.1082	0.7528	18.46
5	0.0151	0.0709	1.0127	0.1112	0.7495	18.71
6	0.0308	0.0353	0.8995	0.1078	0.7603	18.52

La mezcla de gel de cada muestra se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 300 mL equipado con un agitador. El autoclave se tapó y selló, y se iniciaron la agitación y el calentamiento. La cristalización de los sólidos Ce-Ni-MSC-MFI se llevó a cabo a 190°C durante 40 horas a 300 rpm a presión autógena.

Después de cristalizar, cada uno de los productos de Ce-Ni-MSC-MFI se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en un horno a 100°C durante al menos 12 horas. Los materiales cristalinos secos de cada muestra se calcinaron posteriormente en un horno con flujo de aire ya una temperatura de 550°C durante 6 horas. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras 3 y 4 (de la Tabla

13) antes y después de la calcinación se muestran en las Figuras 25 a 28 que muestran la estructura de MFI para los materiales preparados. Las Figuras 29 a 32 muestran la microscopía electrónica de barrido de las Muestras 1 a 4, lo que indica un aumento en el tamaño de partícula a medida que se incorpora más níquel en el gel de síntesis. Los perfiles de la Comparación de la Reducción Programada por Temperatura con H_2 (H_2-TPR) se muestran en la Figura 33 donde se observan dos señales de reducción principales a aproximadamente 400°C y 700°C y que cuanto más níquel se añade, más consumo de hidrógeno se observa.

La Tabla 14 muestra la fórmula química expresada como relación molar de óxidos sobre una base anhidra para los materiales calcinados de las Muestras 1 a 6 (Tabla 13) y la Figura 34 muestra el área microporosa para algunas muestras seleccionadas. El aumento de la cantidad de Ni y/o Ce disminuye el área microporosa del material.

TABLE 14 - Relación Molar Química de Materiales de Muestra Calcinados

Muestra	Composición de la relación molar química de materiales Ce-Ni-MSC-MFI calcinados
1	SiO_2 : 0.0158 CeO_2 : 0.006 NiO
2	SiO_2 : 0.0160 CeO_2 : 0.012 NiO
3	SiO_2 : 0.0164 CeO_2 : 0.024 NiO
4	SiO_2 : 0.0166 CeO_2 : 0.037 NiO
5	SiO_2 : 0.0174 CeO_2 : 0.075 NiO
6	SiO_2 : 0.0355 CeO_2 : 0.037 NiO

EJEMPLO 11

Se llevó a cabo el siguiente procedimiento para obtener una composición de un silicato cerio-zinc poroso que tiene una estructura cristalina MTW (Ce-Zn-MSC-MTW) de acuerdo con la presente invención. En este procedimiento, se emplearon los siguientes reactivos, silicato de sodio (26.5% en peso de SiO_2, 10.6% en peso de Na_2O), nitrato de cerio (III), cinc (II) nitrato, hidróxido de sodio, hidróxido de tetraetilamonio (TEA) (~35% en peso de solución), ácido sulfúrico y agua desionizada. Las sales se disolvieron en una solución diluida de ácido sulfúrico y después se añadió el silicato de sodio a la solución ácida. La solución de TEAOH se añadió lentamente hasta que el pH

estuvo cerca de 12. La mezcla se agitó para producir una muestra con un gel fluido uniforme que tenía la composición molar mostrada en la Tabla 15.

TABLA 15 - Composición de MTW

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS (RELACIONES DE MOLES)						
Muestra	CeO_2/SiO_2	ZnO/SiO_2	Na_2O/SiO_2	TEA/SiO_2	H_2SO_4/SiO_2	H_2O/SiO_2
7	0.0046	0.0101	0.3878	0.6231	0.2457	21.27

La mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 40 ml. El autoclave se tapó y selló, y se colocó en un horno; se llevó a cabo la cristalización del sólido Ce-Zn-MSC-MTW a 160°C durante 48 horas a presión autógena.

Después de la cristalización, el producto Ce-Zn-MSC-MTW se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en un horno a 100°C durante 12 horas. El material cristalino seco se calcinó en un horno con corriente de aire a una temperatura de 550°C durante 6 horas. El patrón de difracción de rayos x de la muestra calcinada se muestra en la Figura 35. La fórmula química expresada como una proporción molar de óxidos sobre una base anhidra para el material calcinado de Ce-Zn-MSC-MTW es: SiO_2 0.0044 CeO_2: 0.009 ZnO.

EJEMPLO 12

Se llevó a cabo el siguiente procedimiento para obtener una composición de cerio-cobre-silicato poroso que tiene una estructura mesoporosa ordenada (OMS) (denominada Ce-Cu-MSC-OMS) de la presente invención. En este procedimiento, se emplearon los siguientes reactivos, silicato de sodio (26.5% en peso de SiO_2, 10.6% en peso de Na_2O), nitrato de cerio (III), cinc (II) nitrato, hidróxido de sodio, bromuro de cetiltrimetilammoino (CTAB) como plantilla orgánica, ácido sulfúrico y agua desionizada. Las sales se disolvieron en una solución diluida de ácido sulfúrico y después se añadió el silicato de sodio a la solución ácida. Se añadió lentamente hidróxido sódico hasta que el pH estuvo cerca de 7-8. La mezcla se agitó para producir una muestra con un gel fluido uniforme que tenía la composición molar mostrada en la Tabla 16.

TABLA 16 - Composición de OMS

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS (RELACIONES DE MOLES)						
Muestra	CeO_2/SiO_2	CuO/SiO_2	Na_2O/SiO_2	$CTAB/SiO_2$	H_2SO_4/SiO_2	H_2O/SiO_2
8	0.0637	0.1276	1.1217	0.2107	0.9413	189.4

La mezcla se homogeneizó durante 1 hora a temperatura ambiente bajo 300 rpm de agitación, produciendo la estructura mesoporosa ordenada de cerio-cobre-silicato (Ce-

Cu-MSC-OMS). No se requirió ningún tratamiento hidrotérmico adicional para este tipo de sólido.

Después de la precipitación, el producto Ce-Cu-MSC-OMS se filtró, se lavó con una mezcla de etanol y agua destilada, y se secó en un horno a 100°C durante 12 horas. El material seco se calcinó en un horno con flujo de aire y a temperatura de 550°C durante 6 horas. El patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada se muestra en la Figura 36 y una micrografía electrónica de barrido se presenta en la Figura 37. La fórmula química expresada como una relación molar de óxidos sobre una base anhidra para el material calcinado de Ce-Cu-MSC-OMS es: SiO_2 0.0978 CeO_2: 0.197 CuO.

EJEMPLO 13

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos para obtener grandes agregados de los materiales Ce-Ni-MSC-MFI producidos con el fin de utilizarlos como catalizadores para la reducción catalítica de TAN con vapor de materias primas de hidrocarburos. se mezclaron 15 gramos de cada material sintetizado con 10 a 14 gramos de sílice coloidal (40% en peso de SiO_2, LUDOX AS-40) hasta que se obtuvo una masa flexible por cada material. A continuación, se dejó secar la masa a temperatura ambiente durante la noche (aproximadamente de 16 a 18 horas) y finalmente se aplicó el siguiente protocolo a cada masa: calentamiento bajo

flujo de aire a 5°C/min hasta 100°C y permaneciendo allí durante 6 horas, luego, calentamiento hasta 550°C a 5°C/min y manteniendo la temperatura durante 6 horas, finalmente permitiendo enfriar hasta temperatura ambiente bajo flujo de aire.

Los materiales obtenidos fueron triturados y tamizados para obtener partículas de alrededor de 1 milímetro. La Tabla 17 muestra las muestras utilizadas y el catalizador final obtenido.

TABLA 17 - Ludox As-40 como aglutinante

Muestra Utilizada	Catalizadores obtenidos uniendo cada material Ce-Ni-MSC-MFI con LUDOX AS-40 (según la Tabla 14)
1	CATALIZADOR A (CAT A)
2	CATALIZADOR B (CAT B)
3	CATALIZADOR C (CAT C)
4	CATALIZADOR D (CAT D)
6	CATALIZADOR F (CAT F)

Las Figuras 38 y 39 muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra calcinada 4 y CAT-D preparadas por unión a la muestra 4 con sílice coloidal LUDOX AS-40. Como puede verse, la unión con LUDOX AS-40 produce un aumento del bucle de histéresis que indica la presencia de mesoporosa. Las Figuras 40 y 41 muestran la

distribución de la anchura de poro de la muestra calcinada 4 y el CAT-D preparado mediante la unión de la muestra 4 con sílice coloidal LUDOX AS-40. La unión de la muestra 4 con sílice coloidal induce la formación de estructuras mesoporosas con anchuras de poro promedio de 75 A (Figura 41) que no están presentes en el material original (Figura 40).

EJEMPLO 14

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos para obtener grandes agregados de los materiales Ce-Ni-MSC-MFI producidos con el fin de utilizarlos como catalizadores para la reducción catalítica de TAN con vapor de materias primas de hidrocarburos. Se mezclaron 10 gramos del material de la Muestra 4 sintetizado con 10 gramos de caolín y 10.5 gramos de agua desionizada hasta obtener una masa flexible. A continuación, se dejó secar la masa a temperatura ambiente durante la noche (aproximadamente 18 horas) y finalmente se aplicó el siguiente protocolo a la masa: calentamiento bajo flujo de aire a 5°C/min hasta 100°C y permaneciendo allí durante 6 horas, luego, calentamiento hasta 550°C a 5°C/min y manteniendo la temperatura durante 6 horas, finalmente permitiendo enfriar hasta temperatura ambiente bajo flujo de aire.

El material obtenido fue triturado y tamizado para obtener partículas de aproximadamente 1 milímetro. La Tabla

18 muestra las muestras utilizadas y el catalizador final obtenido.

TABLA 18- Aglutinante Caolín

Muestra Utilizada	Catalizadores obtenidos uniendo el material Ce-Ni-MSC-MFI con Caolín
4	CAO-CATALIZADOR (KAO-CAT D)

La Figura 42 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de KAO-CAT-D calcinada preparad por unión a la muestra 4 con caolín. La Figura 43 muestra la distribución de la anchura de poro de KAO-CAT-D calcinada preparado mediante la unión de la muestra 4 con caolín. La unión de la muestra 4 con caolín induce la formación de un amplio rango de mesoporosos no presentes en el material original (Figura 40).

EJEMPLO 15

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos para ejemplificar la actividad catalítica en la reducción catalítica de TAN con vapor del metalosilicato poroso de la presente invención. La Figura 7 muestra el esquema simplificado de la unidad de pruebas empleada. 1Se probaron 1.6 gramos de cada catalizador preparado con la serie de materiales Ce-Ni-MSC-MFI (CAT A, B, C, D y F) en la unidad con las siguientes condiciones: Temperatura de reacción: 40°C, presión: 40 psig, velocidad espacial: 1 h^{-1}, materia

prima de hidrocarburos: Gasóleo de Vacío (VGO) con un número TAN inicial medido de 4.19 mg KOH/g de VGO, 5% de vapor, 5% de N_2 y una reacción total en corriente de 5.5 horas. Se realizó una prueba sin ningún catalizador y se llamó "Thermic 400°C" con el fin de diferenciar el efecto catalítico del efecto térmico. Los resultados se muestran en la Tabla 19.

TABLA 19 - Efecto Catalítico de las Muestras MSC en la Reducción del TAN

	Materia prima	Térmico 400 °C	CAT A	CAT B	CAT C	CAT D	CAT F
	---	28.6	28.5	28.6	29.5	17.5	6.1
TAN (mg KOH/g muestra)	4.19	2.73	1.43	1.32	0.94	1.16	2.15
% Reducción de TAN	---	34.8	65.9	68.5	77.6	72.3	48.7

Como puede observarse en la Tabla 19, hay una disminución del número TAN del 34.8% debido al tratamiento térmico a 400°C, sin embargo, la presencia de los catalizadores de la presente invención se aumentó la reducción del número TAN más allá de la del tratamiento térmico solo, siendo el catalizador CAT C el mejor, seguido por el CAT D y el CAT B.

EJEMPLO 16

Los siguientes procedimientos se llevaron a cabo para mostrar la actividad catalítica sobre la reducción catalítica de TAN con vapor de los diferentes materiales Ce-Ni-MSC-MFI. La Figura 7 muestra el esquema simplificado de la unidad de pruebas empleada. Se probaron 1.6 gramos del catalizador CAT C preparado con la Muestra 3 en la unidad con las siguientes condiciones: Temperatura de reacción: 360°, presión 40 psig, velocidad espacial: 1 h^{-1}, materia prima de hidrocarburos: El Gasóleo de Vacío (VGO) con un número TAN inicial medido de 4.19 mg KOH/g de VGO, 5% de vapor, 5% de N_2. Se realizó una prueba sin ningún catalizador y se llamó "Thermic 400°C" con el fin de diferenciar el efecto catalítico del efecto térmico. Los resultados se muestran en la Tabla 20.

TABLA 20 - Efecto Catalítico de la Muestra del CAT-C en la Reducción de TAN a una Temperatura de Reacción Más Baja

	Materia prima	Térmico 360 °C	CAT-C
% Conv (343 °C)	---	5.8	5.6
TAN (mg KOH/g muestra)	4.19	3.57	2.44
% Reducción de TAN	---	14.8	41.8

Como se puede observar en la Tabla 20, hay una disminución del número TAN de sólo 14.8% debido al tratamiento térmico a 360°C, sin embargo, la presencia del catalizador CAT C de la presente invención aumentó la

reducción del número TAN más allá de la del tratamiento térmico solo (casi 3 veces).

EJEMPLO 17

Los siguientes procedimientos se llevaron a cabo para mostrar la actividad catalítica sobre la reducción catalítica de TAN con vapor De la muestra 4 cuando el aglutinante es sílice coloidal o caolín. La Figura 7 muestra el esquema simplificado de la unidad de pruebas empleada. 1.6 gramos de catalizador que CAT D preparado con muestra 4 y la carpeta como LUDOX-40 o caolín se probaron en la unidad con las siguientes condiciones: Temperatura de reacción: 40°C, presión: 40 psig, velocidad espacial: 0.5 h-1, materia prima de hidrocarburos: El Gasóleo de Vacío (VGO) con un número TAN inicial medido de 4.19 mg KOH/g de VGO, 5% de vapor, 5% de N_2. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

Como puede observarse en la Tabla 21, hay una eliminación completa del número de TAN independiente del aglutinante usado.

TABLA 21 - Efecto Catalítico de las Muestras del CAT-D con Diferentes Aglutinantes en la Reducción de TAN

	Materia prima	CAT-D Ludox	CAT-D Caolín
% Conv (343 °C)	---	3.43	3.94
TAN (mg KOH/g muestra)	4.19	0.0	0.0
% Reducción de TAN	---	100	100

EJEMPLO 18

Se llevaron a cabo los procedimientos siguientes para obtener extruidos del material Ce-Ni-MSC-MFI producido con una base de aglutinante sintético sobre un precursor de hidrotalcita dopado con Ce-Ni para mejorar sus propiedades con el fin de utilizarlo como catalizador para la reducción catalítica TAN con vapor de materias primas de hidrocarburos.

El primer paso fue producir una base de aglutinantes sintéticos sobre un precursor de hidrotalcita dopado con Ce-Ni como sigue: se preparó una solución ácida disolviendo 0.842 moles de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, 0.197 moles de $Al(NO_3)_3.9H_2O$, 0.331 moles de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ y 0.196 moles de $Ce(NO_3)_3.6H2O$ en 1 litro de agua desionizada. La solución ácida se añadió a una solución básica preparada disolviendo 1.047 moles de Na_2CO_3 y 3.465 moles de NaOH disueltos en 1 litro de agua desionizada y se colocó gel homogéneo en reactor Parr de un galón para cristalizar a 80 ° C durante 24 horas con una agitación de 300 rpm. Después de la cristalización, el sólido producido es filtrado, lavado con agua desionizada, secado a 80 ° C durante la noche y calcinado a 450°C durante 18 horas bajo flujo de aire con 5°C/min. El sólido se trituró para producir un polvo fino que se utilizará como aglutinante.

Se mezclaron 75 gramos del material de la muestra 4 sintetizado con 25 gramos de la hidrotalcita dopada con Ce-Ni calcinada y 50 gramos de agua desionizada hasta obtener una masa flexible A continuación, se extruyó la masa con una jeringa de acero inoxidable a presión para producir materiales de tipo espagueti de 1.2 mm de diámetro Los productos extruidos se dejaron secar a temperatura ambiente durante la noche (alrededor de 18 horas) y colocaron en un horno para calcinación bajo flujo de aire a 5°C/min hasta 100°C y permanecieron ahí 6 horas, posteriormente, calentamiento a 550°C a 5°C/min y mantuvo la temperatura durante 18 horas, finalmente permitiendo que se enfríen a temperatura ambiente bajo flujo de aire.

Los extruidos obtenidos se cortaron en cilindros pequeños de 5 a 7 mm. La Tabla 2s expone la muestra utilizada y el catalizador final obtenido.

TABLA 22 Aglutinante de hidrotalcita dopada con Ce-Ni

Muestra Utilizada	Catalizador obtenido mediante unión del material Ce-Ni-MSC-MFI con un precursor de hidrotalcita dopado con Ce-Ni
4	HDT-CATALIZADOR G (HDT-CAT-G)

EJEMPLO 19

Los siguientes procedimientos se llevaron a cabo para mostrar la actividad catalítica sobre la reducción

catalítica de TAN con vapor del catalizador preparado en el EJEMPLO 18 (HDT-CAT-G). La Figura 46 muestra el esquema de la unidad de microplanta piloto empleada. Se probaron 50 gramos del catalizador HDT-CAT C preparado en el EJEMPLO 18 en la unidad con las siguientes condiciones: Temperatura de reacción: 360 a 373 ° C, presión: 120 psig, velocidad espacial: 0.3 h^{-1}, materia prima de hidrocarburos: Bitumen 220°C+ corte con un número TAN inicial medido de 1.80 mg KOH/g de bitumen, 5% vapor y 5% N_2. Los resultados se muestran en la Figura 47.

Se describen otras composiciones catalíticas sintéticas de los materiales de la presente invención, su método de preparación y su uso para mejorar las materias primas de hidrocarburos con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 20

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos para obtener el precursor del carburo de molibdeno nano-cristalino activo de la presente invención. En estas preparaciones, se emplearon los siguientes reactivos; heptamolibdato de amonio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.H_2O$ (AHM), sacarosa doméstica, $C_{12}H_{22}O_{11}$, y agua desionizada. El AHM se disolvió en agua, y posteriormente, se agregó sacarosa a la solución AHM. La mezcla se agitó durante 30 minutos para producir

una solución transparente uniforme con las composiciones molares que se muestra en la Tabla 23.

TABLA 23 Composiciones de Muestra

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS (RELACIONES DE MOLES				
Muestra	C/Mo	H_2O/Mo	Mo/C	Mo/H_2O
1	3.514	63.258	0.285	0.016

La solución se transfirió a un horno y se permitió secar a 100°C durante 48 horas y a 200°C durante 24 horas. El negro pardusco producto esponjoso se tritura para obtener tamaños de partícula adecuados.

EJEMPLO 21

Se colocaron 80 gramos del producto del EJEMPLO 20 en un reactor tubular de acero inoxidable formando un lecho y se introdujo un flujo de 120 scm^3/min de N_2 a presión atmosférica durante 1 hora. A continuación, el N_2 se cambió a H_2 y un flujo de H_2 de 120 scm^3/min se introdujo en el reactor a presión atmosférica y una rampa de calentamiento de 10°C/min se aplicó para llegar a 500°. Posteriormente de alcanzar la temperatura deseada (500°C), el precursor de Mo_2C se trató bajo flujo de H_2 a 500°C durante 24 horas. Después de que se llevó a cabo el tratamiento con H_2, el H_2 se cambió de nuevo a N_2 y la muestra se dejó enfriar

entonces hasta llegar a temperatura ambiente. El Mo_2C nano-cristalino producido se colocó en un contenedor y se selló para uso posterior.

EJEMPLO 22

El siguiente ejemplo ilustra una forma de incorporar el material de Mo_2C nano-cristalino en una matriz para mejorar las propiedades catalíticas de la composición de materiales de la presente invención. Se llevaron a cabo los procedimientos siguientes para obtener extruidos del material Mo_2C nano-cristalino producido con un material sintético basado en un precursor de hidrotalcita dopado con Ce-Ni y sílice amorfa mezclado con una arcilla natural (en este caso de caolín) para mejorar sus propiedades en con el fin de utilizarlo como un material de composición de catalizador para la mejora catalítica de vapor de materias primas de hidrocarburos.

El primer paso fue producir el material sintético basado en un precursor de hidrotalcita dopado con Ce-Ni de la siguiente manera: se preparó una solución ácida disolviendo 0.842 moles de $Mg(NO_3).6H2O$, 0.197 moles de $Al(NO_3)_3.9H_2O$, 0.331 moles de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ y 0.196 moles de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ en 1 litro de agua desionizada. La solución ácida se añadió a una solución básica preparada disolviendo 1.047 moles de Na_2CO_3 y 3.465 moles de NaOH disueltos en 1 litro de agua desionizada y se colocó gel homogéneo en

reactor Parr de un galón para cristalizar a 80°C durante 24 horas con una agitación de 300 rpm. Después de la cristalización, el sólido producido es filtrado, lavado con agua desionizada, secado a 80°C durante la noche y calcinado a 450°C durante 18 horas bajo flujo de aire con 5 °C/min. El sólido se trituró para producir un polvo fino para utilizarse en la preparación de la composición catalítica de la presente invención.

Se mezclaron 15 gramos del material de Mo_2C nano-cristalino sintetizado del EJEMPLO 21 con 90 gramos de la hidrotalcita dopada con Ce-Ni calcinada (preparada como se mencionó anteriormente) y con 34 gramos de caolín. Se preparó una suspensión de sílice amorfa con 15 gramos de sílice coloidal como LUDOX-40 y 90 gramos de agua y se añade a la mezcla homogeneizada en polvo de Mo_2C, Ce-Ni-hidrotalcitas y caolín para producir una masa flexible. A continuación, se extruyó la masa con una jeringa de acero inoxidable a presión para producir materiales de tipo espagueti de 1.2 mm de diámetro Los extruidos se dejaron secar a temperatura ambiente durante la noche (aproximadamente 18 horas). Los extruidos obtenidos se cortaron en pequeños cilindros de 5 a 7 mm. La composición catalítica obtenida se denominó HDT-Mo2C-CAT-H. La Figura 48 muestra el patrón XRD de la composición catalítica

preparada y la Figura 49 muestra la distribución de poros de la composición catalítica preparada.

EJEMPLO 23

Los siguientes procedimientos se llevaron a cabo para mostrar la actividad catalítica sobre la reducción catalítica de TAN con vapor del catalizador preparado en el EJEMPLO 22 (HDT-Mo_2C-CAT-H). La Figura 46 muestra el esquema de la unidad de microplanta piloto empleada. Se probaron 50 gramos del catalizador HDT-Mo_2C-CAT-H preparado en el EJEMPLO 22 en la unidad con las siguientes condiciones: Temperatura de reacción: 360 a 375 ° C, presión: 400 psig, velocidad espacial: 1.0 h^{-1}, materia prima de hidrocarburos: bitumen diluido (Dilbit) con un número TAN inicial medido de 1.60 mg KOH/g de Dilbit, 5% de vapor y 5% de N_2. Los resultados se muestran en la Figura 50.

Aunque la presente invención se ha descrito en el contexto de modalidades específicas de las mismas, otras alternativas, modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los técnicos en la materia habiendo leído la descripción anterior. Por consiguiente, se pretende abarcar todas las alternativas, modificaciones y variaciones al respecto que caigan dentro del espíritu y del extenso ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REFERENCIAS

todas incorporadas al presente por referencia

1. / 3A. Wang, C., Wang, Y., Chen, J., Sun, X., Liu, Z., Wan, Q., Dai, Y., Zheng, W. High Temperature Naphthenic Acid Corrosion of Typical Steels. Can. J. Mechan. Sci. And Engineer., 2(20, 23-30. 2011).

2. / 4A. A Comprehensive Look at the Acid Number Test. (Noria Corporation). http://www.machinerylubrication.com/Articles/Print/1052 (downloaded on May 2012).

3. 5A. Naphthenic Acid Corrosion Review. http://www.setlaboratories.com/nac/tabid/79/ Default.aspx (downloaded on May, 2012).

4. / 6A. Martel, C. R., Bradley, R. P., McCoy, J. R., Petrarca J. Fuel Corrosion Inhibitors and Their Effects on Fuel Properties. Report AFAPL-TR-74-20 (Air Force Aero Propulsion Laboratory, Wright-Patterson AFB. OH, 1974, 34pp). Available form NTIS (AD-787 191).

5. / 7A. / 16 ATSM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

6. / 8A. Strausz, O. P., Lown. E. M. The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils. AERI editions, Calgary, AB. Canada (2003).

7. / 9A. Laredo, G. C., Lopez, C. R., Alvarez, R. E., Cano, J. L. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. Fuel, 83, 1689-1695. 2004.

8. / 10A. Turnbull, A., Slavcheva, E., Shone, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. Corrosion, 54(11), 922-930. 1998.

9. / 11A. Nascimento, L.R., Reboucas, L. M. C., Koike, L., Reis, F de A.M., Soldan, A. L., Cerqueira, J. R., Marsaioli, A. J. Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos basin, Brazil. Org. Geochem., 30, 1175-1191. 1999.

10. Grande et al. US Patent 6,063,266 (2000)

11. / 12A. Zhang, A., Ma, Q., Goddard, W. A., Tang, Y. Improved Processes to Remove Naphthenic Acids. Annual Progress Technical Report Oct. 1.2002-Sep30, 2003 CalTech, CA-USA. Submitted to DOE under contract DE-FC26-02NT15383 (11pp). April 28th, 2004.

12. / 13A. Chamberlain Pravia, O.R., Soares Cerqueira, H., Moreira, E. M., de L. Alvarenga Batista, C. M., Gomez, J. R., Peixoto Bugueta, P.C. Process for Reducing the Naphthenic Acidity of Petroleum Oils. US Pat, 7,504,023 B2 (Mar. 17, 2009).

13. / 14A. Babic Samardzija et al. US Patent Application 2009, 0236263 A1, Assignee Baker- Hughes.

14. American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D1159. Standard Test Method for Determination of Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Olefins by Electrometric Titration. ASTM: West Conshohocken, PA, 2011.

15. CCQTA-Olefins in Crude Oil by Proton NMR Method (Canadian Crude Quality Technical Association, Nov 1st, 2005), also identified as MAXXAM: CAPP Olefin by NMR version 1.04, Nov. 2005 (Canadian Association of Petroleum Producers).

1A. Barrer, R. M. Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites. Pure & Appl. Chem., 51, 1091-1100. 1979.

2A.Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F. Verified Syntheses of Mesoporous Materials. Micropor. Mesopor. Mater., 125, 170-223, 2009.

15A. Albert Franse et al. US patent 3,806,437 Assignee: Petrolite (1974)

1B. Pitchford, A.C. United States Patent 3,676,331; “Upgrading of Crude Oils”; July 11, 1972