

**MÉTODO DE FABRICACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE ARCILLAS
CON CONTENIDO DE HIERRO PARA PROCESOS DE HIDROCRAQUEO EN
LECHO DISPERSO.**

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un proceso para fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro y su aplicación en procesos de hidrocrackeo en lecho disperso.

10

RESUMEN

La presente invención se refiere a un proceso para el pretratamiento de una arcilla con contenido de hierro con el objeto usarla como precursor de catalizador de hidrocrackeo en lecho disperso de crudo pesado y extrapesado y/o sus fracciones pesadas, en donde el proceso comprende las etapas de obtener el precursor mineral, purificar la arcilla, moler en seco hasta obtener tamaños de partícula entre 1 a 200 micras; secar y calcinar el material en flujo de aire hasta eliminar restos de material orgánico no eliminado, dispersar el precursor de catalizador obtenido en la etapa en VGO (gasóleo de vacío) y en la carga de reacción y activarlo a una temperatura en el rango de 300 a 360°C y con tiempos de residencia en el rango de 2 a 6 horas con precursores de activación. Además en la presente también se reclama un proceso de hidrocrackeo en lecho disperso modificado para obtener un mejor desempeño del catalizador obtenido.

25 ESTADO DE LA TÉCNICA

Las reservas de crudos pesados y extrapesados representan más del 50% de la producción nacional y se encuentran en zonas dispersas del país, requiriéndose para su comercialización y transporte dilución con nafta. El objetivo de la presente invención fue desarrollar una tecnología de conversión para producir un crudo sintético (SCO-Synthetic Crude Oil) transportable (viscosidad<350cst, BSW<0.5), con bajos rendimientos en residuos sólidos (coque). Esto permitirá incrementar el

30

valor de los SCO producidos con respecto al crudo de origen y reducir la dependencia de diluyente importado. Aunque actualmente existen tecnologías convencionales como la coquización retardada y el hydrocracking (craqueo con hidrógeno) en lecho expandido, estas tecnologías solo son económicamente viables a grandes escalas. Por otro lado, el alto contenido de metales y CCR (residuo de carbón) de los crudos colombianos los hace susceptibles a producir grandes cantidades de coque y a consumir grandes cantidades de catalizador. Por estas razones se identificó la necesidad de desarrollar una tecnología propia, que opere a menor escala, para darle valor a estas reservas, de tal manera que permita viabilizar el desarrollo de campos cuya localización sea una variable crítica.

En la actualidad los yacimientos de crudos livianos y medios ($>20^{\circ}\text{API}$) son escasos y por lo tanto el interés en las reservas de crudos pesados ($10\text{-}20^{\circ}\text{API}$) y extra-pesados ($<10^{\circ}\text{API}$) se ha incrementado en los últimos años. Los crudos pesados y extra-pesados además de sus bajos valores de gravedad API (altos valores de densidad) presentan una alta viscosidad ($>10000\text{ cP}$ a 30°C); estas propiedades son consecuencia del elevado porcentaje de la fracción denominada fondo o residuo de vacío ($>40\%$ vol). El fondo de vacío es la fracción del petróleo con punto de ebullición mayor a 525°C ; esta fracción es la menos valiosa del crudo y se utiliza normalmente para la producción de fuel oil ($0.4\text{-}0.6$ del valor del WTI). Debido al aumento en las exigencias de las normatividades ambientales, la demanda y el valor del fuel oil han disminuido y, por lo tanto, se ha hecho necesario construir refinerías de alta conversión y complejidad, incrementando sus costos de procesamiento. Es por esta razón que los crudos pesados y extra-pesados se venden a un menor precio que los crudos livianos y medios (5 a 10 USD/bbl menor al valor de la referencia WTI). Adicionalmente, los altos valores de densidad y viscosidad de los crudos pesados y extra-pesados hacen casi imposible su transporte a través de oleoductos: medio empleado para el transporte de crudos.

El método convencional para transportar crudos pesados y extra-pesados es la dilución con nafta u otra fracción liviana. Actualmente, en la mayoría de países productores de crudos pesados se tiene un ciclo abierto de nafta, que requiere de

grandes importaciones de la misma para asegurar la evacuación de los crudos pesados y extrapesados. Existe un riesgo inminente de no poder cumplir con las proyecciones futuras de producción al depender exclusivamente de la nafta importada. Por otro lado, el proceso de dilución no proporciona valor agregado al crudo, debido a que no se cambia el rendimiento de las fracciones pesadas de este y por el contrario se degrada, junto con el crudo, el valor de una corriente refinada como la nafta (mismo valor del WTI). Por lo tanto, apostar el desarrollo de las reservas de petróleo de un país a solo el proceso de dilución constituye un riesgo logístico y económico. Entonces, es necesario buscar nuevas alternativas al proceso de dilución de crudos que permita además de mejorar las propiedades de transporte, mejorar la calidad del crudo. Es por esto que en los últimos años ha aumentado el interés por las denominadas tecnologías de mejoramiento (upgrading) de crudos pesados.

Por otro lado, los crudos pesados colombianos tienen unas características que los hacen más difíciles de procesar que otros crudos pesados ($CCR > 23\%$ y metales > 700 ppm en el crudo reducido). El CCR tan alto es una desventaja para las tecnologías térmicas. En el caso de coquización, el coque producido se calcula aproximadamente como $1.3 \cdot CCR$; por lo tanto, se espera una producción altísima de este subproducto poco valioso y que exige una logística complicada para su manejo. Además, debido a que la coquización retardada es un craqueo térmico en el cual la producción de olefinas es inherente, los productos son inestables y por lo tanto, requieren de un hidrotratamiento *a posteriori*. Respecto a los metales, estos son una restricción para las tecnologías de hidropceso comerciales pues se depositan en los catalizadores desactivándolos extremadamente rápido y por lo tanto, se requiere cambiar el catalizador mucho más seguido, incluso esto algunas veces hace inviable ciertas tecnologías como por ejemplo el hidropceso de lecho fijo. Otra desventaja de las tecnologías convencionales basadas en hidrocraqueo es que tienen un límite de conversión por la precipitación de asfaltenos.

Aunque existen tecnologías probadas (coquización e hidrocraqueo) para el mejoramiento de crudos pesados, estas sólo son atractivas económicamente para

niveles de carga relativamente elevados (> 200 KBPD). Sin embargo, en algunos países la mayoría de los campos de crudos pesados tienen producciones inferiores a 100 KBPD y se encuentran bastante aislados entre sí, lo que implica que si se desea ubicar un mejorador central con las tecnologías existentes probadas (>200 KBPD) esto solo se podría implementar en ciertos campos específicos. Mientras tanto, para los otros campos se debería continuar con el esquema de dilución; por lo tanto, se necesita desarrollar tecnologías que sean viables para este tipo de campos aislados de baja producción. Algunas tecnologías emergentes podrían funcionar en este tipo de casos (<100 kbpd); sin embargo, ninguna de estas tecnologías ha sido probada a nivel comercial y requieren aún de actividades de I&D que permitan optimizar los procesos y los hagan viables de manera técnica y económica. Entre los principales retos que tienen aún por superar estas tecnologías emergentes se destacan:

- 15 • La implementación y puesta en marcha a nivel industrial de las tecnologías de rechazo de carbono para el mejoramiento de crudos; todavía están en investigación a nivel de planta piloto y demostrativa. Es por esta razón que se deben realizar investigaciones que permitan encontrar y optimizar las condiciones de operación con las que se obtengan un crudo transportable y estable. Por otro lado, 20 existen serias dudas si estas tecnologías emergentes pueden reducir el coque que se produce en el proceso de coquización retardada y si los productos obtenidos son estables debido a que en un proceso de craqueo térmico la producción de olefinas es inherente.
- 25 • En el caso de hidroproceso, una solución al problema de la deposición de metales en los catalizadores (que causa su desactivación en los procesos comerciales de lecho fijo o en ebullición) es el uso de catalizadores dispersos (slurry) que se reponen de manera continua en el proceso, evitando de esta manera la pérdida de actividad con la opción de ser desechados o regenerados para ser 30 introducidos de nuevo al proceso. Por otro lado, al estar dispersos en la carga, ellos tienen una mayor interacción con las moléculas reactantes, lo que permite alcanzar conversiones casi totales sin problemas de precipitación de asfaltenos. En la

literatura se proponen formulaciones de catalizadores en slurry que permiten llevar a cabo el mejoramiento de los crudos pesados obteniendo buena estabilidad de los productos y alta conversión del residuo de vacío. Sin embargo, la gran mayoría de estos catalizadores son muy costosos o son muy poco activos. Por lo tanto, el principal problema es encontrar una formulación de catalizador y un proceso de activación que permita obtener un catalizador con alta actividad y bajo costo para producir un SCO de alta calidad.

En el caso de las tecnologías de inyección de hidrógeno, estas se basan en el uso de un catalizador de hidrotratamiento, que ayuda a hidrogenar los radicales libres formados durante el craqueo térmico, evitando de esta manera la formación de coque como subproducto. Como se expondrá más adelante en el estado del arte la forma más eficiente de llevar a cabo este proceso es usando catalizadores dispersos con los cuales se evitan los problemas de difusión y de desactivación que se tienen cuando se utilizan catalizadores soportados en lecho fijo y ebullente. Sin embargo, como estos catalizadores se deben agregar constantemente con la carga, los costos de operación pueden llegar a ser prohibitivos. Por lo tanto, en el caso de estas tecnologías de inyección de hidrógeno, las actividades de investigación y desarrollo estarán orientadas a la síntesis, activación y reciclo de los catalizadores dispersos a utilizar.

Por un lado, está la síntesis de catalizadores muy activos que permitan reducir su concentración en la carga manteniendo los rendimientos de producto líquido y reduciendo la cantidad de subproductos sólidos (coque y/o asfaltenos). Sin embargo, para obtener catalizadores muy activos los catalizadores deben basarse en Mo, W y/o metales nobles los cuales son bastante costosos, por lo tanto, puede no ser suficiente con reducir la concentración del catalizador disperso en la carga, sino que, además, se deba investigar en procedimientos de separación y recuperación del metal activo del catalizador que permitan reutilizarlo y ahorrar costos de operación.

Por otro lado, se puede tratar de buscar catalizadores basados en metales más económicos (por ejemplo, hierro) que sean lo suficientemente activos en el proceso y que por su costo no sean importantes frente a los costos operacionales de todo el proceso. En este caso particular, lo ideal sería utilizar como catalizadores minerales autóctonos y en lo posible en su forma natural. Precisamente de eso se trata la presente invención, que resuelve el problema de obtener un catalizador para HCK en lecho disperso que combina una actividad relativamente alta y un costo moderado. Se utiliza como precursor del catalizador un mineral de bajo costo de tipo arcilloso y se minimizan los tratamientos a los que este se somete para maximizar su actividad, así como la complejidad de los mismos. Adicionalmente, la presente invención hace un aporte al estado del arte, mediante las modificaciones propuestas al proceso convencional de tal manera que se maximice la actividad del catalizador.

La presente invención se enfoca en tratamientos fisicoquímicos sencillos para aumentar la actividad del material arcilloso original tal cual se extrae de la mina. Algunos tratamientos consisten solo en purificar el material y otros introducen modificaciones estructurales y morfológicas que, de alguna manera, inciden en un incremento de la actividad del mismo.

En el ámbito de las patentes, se conoce el documento US4568657, la cual se encuentra relacionada con un catalizador estable activo natural para uso en la hidrodesmetalización (HDM) y la hidroconversión (HC) de crudos pesados y residuos. En particular, la invención reporta un método para la preparación del catalizador a partir de arcilla natural y un proceso para el tratamiento de crudos pesados y residuos con dicho catalizador. El catalizador está libre de metales de hidrogenación de los Grupos VIB y VIII de la Tabla Periódica y comprende principalmente hierro, sílice y alúmina derivados de la composición de la arcilla natural. El catalizador posee un área superficial de entre 20 y 100 m²/g, un volumen de poro total de entre 0,20 y 0,90 cc/g, donde del 50 al 100% del volumen total de poro contiene poros de diámetro mayor que 400 amstron. El catalizador tiene una relación I(Fe)/I (Si + Al) de entre 0,2 y 0,9 según lo determinado por XPS.

También se conoce la patente CN1388213 que está relacionada con un método de preparación de un catalizador para craqueo de hidrocarburo, en donde el slurry (lechada) de arcilla es tratada con ácido, y se agrega pseudoboemita para el tratamiento de curado, luego se agrega una solución de silicato de sodio y la lechada de carbón triturado se homogeniza y entonces, se adiciona la suspensión espesa de tamiz molecular uniformemente dispersada, haciendo un secado por pulverización y lavado, el método comprende además las etapas de mezclar la arcilla con agua para controlar el contenido sólido de la suspensión en un 12-25% en peso. Después de que el tratamiento con ácido se realiza durante 2 a 30 minutos, la pseudo-bohemita se agita durante 30-60 minutos, en donde la cantidad agregada del ácido es igual a la proporcionada por la relación en peso pseudo-bohemita/alúmina de 0,15-0,25; continuando con calentamiento a 30-70 °C durante 10-120 minutos. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se agrega una solución de vidrio soluble durante 5 a 60 minutos y se homogeniza. Se agrega suspensión de tamiz molecular dispersa, agitando mínimo 30 minutos y la suspensión espesa de catalizador se seca por pulverización y se lava con agua. Luego se agrega un sol de aluminio entre las etapas de añadir la solución de vidrio soluble y antes de añadir la suspensión de tamiz molecular. El método puede llevarse a cabo con arcilla seleccionada de uno o más de caolín, metacaolín o halloysita.

De otra parte, el documento US63349747 reporta un catalizador que comprende al menos un componente de metal de hidrogenación y una arcilla sintética hinchable que consiste en plaquetas de arcilla elementales, con un diámetro medio de plaquetas de arcilla que no supera 1 micra y un grado de apilamiento medio de plaquetas de arcilla no superior a 20 plaquetas por pila. El catalizador es especialmente adecuado para el hidropceso de alimentaciones de hidrocarburos. Esta anterioridad enseña que las arcillas poseen una propiedad notable en comparación con los componentes ácidos bien conocidos, tales como sílice-alúmina y zeolitas, ya que permiten que los metales de hidrogenación se incorporen en la estructura de plaquetas de arcilla. Con el fin de ser catalíticamente activos, estos

metales deben eliminarse de la estructura de plaquetas de arcilla durante el uso del catalizador. Esto se puede hacer, por ejemplo, mediante reducción o sulfuración, por ejemplo, cuando el catalizador se sulfura en condiciones reductoras antes del uso. Alternativamente, los metales de hidrogenación se pueden incorporar en la

5 capa intermedia entre las plaquetas de arcilla a través del intercambio iónico.

Finalmente, el documento de patente US4388177 reporta un proceso para hidrocrqueo selectivo de hidrocarburos de cadena lineal e hidrocarburos ramificados simples a partir de una alimentación seleccionada del grupo que

10 consiste en aceite de hidrocarburo reformado y ceroso, en donde el proceso comprende poner en contacto dicha alimentación e hidrógeno en condiciones de conversión con una composición catalítica compuesta de ferrierita natural tratada mediante su contacto con un ion de oxalato en condiciones eficaces para impartir a la ferrierita un Índice de restricción de 1 a 12, en donde la ferrierita comprende

15 además al menos un componente de hidrogenación seleccionado entre los metales del Grupo VIA y el Grupo VIII de la Tabla Periódica. En una realización preferida de la invención, dicho componente de hidrogenación comprende platino, paladio, comprende cobalto y molibdeno, comprende níquel y tungsteno y el componente de hidrogenación está presente en el catalizador en una cantidad de hasta 2% en peso.

20 En este sentido, existe una necesidad de proveer un catalizador para HCK en lecho disperso que combine una actividad relativamente alta y un costo moderado, en donde los nuevos catalizadores reemplacen aquellos catalizadores a base de molibdeno que son catalizadores costosos y por lo general, requieren de su recuperación y/o reciclo; u otros catalizadores que están basados en minerales o

25 materiales de desecho que contienen hierro como metal activo pero por su concentración de hierro y su poca actividad en comparación con la actividad del molibdeno, requieren de una alta concentración de sólidos en la dispersión inicial en gasóleo, lo cual puede causar "fouling" o incrustaciones indeseables durante la operación en planta que hacen necesarias paradas continuas del proceso para

30 mantenimiento afectando la productividad de una planta.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

P-14758

La figura 1 ilustra las etapas del método de pre-tratamiento del material arcilloso para ser usado como precursor de catalizador y el ciclo que sufre este en el proceso de HCK en lecho disperso.

- 5 La figura 2 ilustra un ejemplo de esquema de proceso de lavado con agua durante la etapa de purificación del mineral arcilloso.

La Figura 3 muestra un esquema del proceso de HCK en lecho disperso modificado para tener un mejor comportamiento del catalizador de la presente invención.

- 10 La figura 4 muestra la composición por DRX de la arcilla SAN-2-13 antes y después de someterse a las diferentes etapas del pre-tratamiento propuesto para el ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

La figura 5 muestra la composición por DRX de la fracción con material particulado menor de 53 μm de la arcilla SAN-2-13 antes y después de calcinada de acuerdo con el proceso de la presente invención.

- 15 La figura 6 enseña la composición por DRX de la arcilla SAN-2-13 antes y después de someterse al pre-tratamiento propuesto en la presente invención para el ejemplo 1.

- 20 La figura 7 muestra la comparación de rendimientos y conversión en HCK de lecho de un fondo de vacío colombiano usando como precursores de catalizador la muestra lavada y el residuo del fondo obtenido durante el lavado.

La figura 8 muestra la comparación de rendimientos y conversión en HCK de lecho disperso de un fondo de vacío colombiano usando arcilla como precursor de catalizador sometida a diferentes procedimientos de activación.

- 25 La figura 9 reporta la comparación de rendimientos y conversión en HCK de lecho disperso de un fondo de vacío colombiano usando arcilla como precursor de catalizador y dopada con Mo.

DESCRIPCIÓN DE TALLADA DE LA INVENCION

- 30 La presente invención consiste en un nuevo catalizador obtenido a partir de un mineral natural, un método de pre-tratamiento del mineral natural para que funcione como precursor del catalizador final y un proceso de hidrotratamiento y/o hidrocrackeo en lecho disperso (lechada) de crudos pesados y extrapesados y/o

sus fracciones más pesadas. Cuando se combina la adecuada selección del mineral natural de partida, el método de pre-tratamiento del mismo y la modificación al proceso convencional de hidrotratamiento y/o hidrocrackeo en lecho disperso propuesto; se maximiza la actividad de hidrogenación del catalizador finalmente
5 obtenido, minimizando la producción de residuos sólidos (coque) y maximizando el rendimiento de hidrocarburos líquidos de mejores propiedades que la carga original. Más adelante se describirá en detalle cada uno de los mencionados 3 factores que se constituyen como pilares de la presente invención.

- 10 De forma general, el mineral de partida es una mezcla de cuarzo, arcillas iliticas y caoliniticas y compuestos de Fe. La modificación del proceso de hidrotratamiento y/o hidroconversión en lecho disperso convencional se trata fundamentalmente de la inclusión de un paso de activación "in situ" previo a que la carga ingrese al reactor para ser convertida de tal manera que el precursor de catalizador se convierta en
15 una fase activa de catalizador.

En la presente invención se demuestra que, al combinar la selección de un mineral de partida adecuado, con el método de pre-tratamiento del mismo y un adecuado método de activación dentro del proceso de HDT y/o HCK; se obtiene un catalizador de actividad similar o mejor a los referenciados en la literatura, que además tiene
20 un costo mucho más bajo y que incluso puede ser reciclado al proceso. Con el catalizador y el proceso modificado que se describe en la presente invención es posible tratar crudos pesados y extrapesados directamente o si se prefiere sus fracciones más pesadas, por ejemplo. fondo atmosférico (370°C+) y fondo de vacío (525°C+) o combinaciones de las anteriores. Incluso también es posible tratar
25 fracciones pesadas de procesos comunes de refinación como el fondo del proceso de viscorreducción o la fracción con alto contenido de asfaltenos obtenida como residuo de un proceso de desasfaltado.

En el sistema de reacción se promuevan reacciones de hidrogenación,
30 hidrogenólisis, hidroconversión, hidrod Descarboxilación, entre otras; lo que ayuda a controlar el proceso de ruptura térmica que usualmente es descontrolado y tiende a producir muchos gases y residuos sólidos. De esta manera se mejora la calidad de

la carga evitando la formación de subproductos sólidos (coque de petróleo). Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas, el producto obtenido se mejora con respecto a la carga en una o varias de las siguientes características:

- 5• Menor contenido de la fracción que ebulle a 525°C (fondo de vacío), lo que permitiría obtener un mejor precio de venta del producto.
 - La densidad del producto disminuye con respecto a la carga y por lo tanto la gravedad API aumenta. Por lo general, esto se traduce en una expansión volumétrica del producto con respecto a la carga.
- 10• El producto tiene un menor contenido de metales que la carga debido a que una parte de estos son retenidos en el catalizador.
 - El producto obtenido tiene un menor contenido de heteroátomos como S, N y O debido a que el catalizador promueve la hidrogenólisis de los mismos.
 - El producto obtenido tiene una menor acidez que la carga debido a que el
- 15 catalizador promueve una hidrodescarboxilación de la misma. Este último efecto es especialmente importante cuando se procesan los llamados crudos ácidos (TAN > 2).
 - El producto obtenido tiene una viscosidad mucho menor a la carga, lo cual dependiendo de las condiciones de operación permite que se evite el uso del
- 20 diluyente que se usa para el transporte de los crudos pesados y extra-pesados.

La presente invención soluciona el problema de obtener un catalizador suficientemente activo para conseguir conversiones de la fracción que ebulle a más de 525°C desde un rango tan bajo como 10 % hasta lo que en la literatura se

25 considera conversión total (90-98%). El mineral de partida es un material de muy bajo costo, por lo tanto, el costo permanente por funcionamiento (OPEX) del proceso se ve reducido considerablemente, especialmente cuando se compara con los procesos que utilizan compuestos órgano-metálicos de molibdeno como precursores del catalizador.

30

En la figura 1 se muestra el proceso que experimenta el mineral natural de partida para convertirse primero en el precursor de catalizador y luego en el catalizador,

integrado al proceso de HCK en lecho disperso de un crudo extra-pesado para la producción de crudo sintético. Los detalles de las etapas del ciclo son:

- 1) Etapas 1: Esta etapa consiste fundamentalmente en la selección y obtención del mineral natural de partida. Luego de tomar muestras de diversos minerales en la presente invención, se prefiere como material de partida, una familia de diferentes minerales arcillosos de Colombia con características principales que se mencionan a continuación.
- El material tiene una composición química definida de la siguiente manera: 6 a 14% de Fe_2O_3 , 30 a 60% de SiO_2 , 15 a 30% de Al_2O_3 , 1 a 3% de K_2O y 1 a 2% de Na_2O y además trazas de otros elementos de la tabla periódica. Cristalográficamente el mineral de partida contiene fundamentalmente: 40 a 70% de cuarzo (SiO_2), 3 a 10% de hematita (Fe_2O_3) y 20 a 40 % de minerales arcillosos, así como alrededor de un 5% de otros minerales en proporciones inferiores, incluyendo materia orgánica a nivel de trazas de carbono. En cuanto a los minerales arcillosos un análisis de la fracción menor a 53 micras revela la co-existencia de Illita y Caolinita en el mineral de partida, con una ligera mayor proporción de Caolinita. Haciendo una correlación entre la composición química y el análisis cristalográfico, la mayor parte del hierro se encuentra en forma de hematita. Sin embargo, no se descarta que una menor parte del mismo se encuentre dentro de la red cristalina de la Illita y otra parte igualmente muy pequeña formando otros minerales de Fe como por ejemplo goetita. Esto sugiere que la fase hematita se encuentra compactada y adecuadamente dispersa dentro de los minerales arcillosos. Por otro lado, el mineral de partida seleccionado también tiene un área específica medida por el método BET entre 20 y 60 m^2/g y de esa área entre 40 y 80% puede considerarse como área mesoporosa.
- 2) Etapas 2: Esta etapa consiste fundamentalmente en la purificación de la arcilla. Como se mencionó en la etapa anterior, el mineral de partida seleccionado contiene un porcentaje importante de cuarzo. Por lo tanto, es necesario purificar en la medida de lo posible el mineral arcilloso y la hematita. Para remover el cuarzo del material arcilloso se puede aprovechar las diferencias que tienen estos materiales

en dos propiedades esencialmente: dureza y capacidad de hinchamiento. Por lo tanto, una forma de separar el cuarzo del mineral arcilloso es mediante molienda suave y un tamizado posterior con una malla 200 para obtener un material de tamaño menor a 74 μm . Debido a que la arcilla es más blanda, es mucho más fácil de llevar a una malla menor a 200, toda vez que naturalmente esta tiene un tamaño de partícula menor a 2 μm . El material que no pasa por la malla 200 es esencialmente el cuarzo que se quiere separar, aunque el cuarzo es más duro, una parte de este puede ser reducido a malla 200, por lo tanto, es necesario llevar a cabo una nueva separación. Para esta nueva separación, se aprovecha la capacidad de hinchamiento de la arcilla.

El mineral con tamaño menor a 74 micras ($<74 \mu\text{m}$) se adiciona a un recipiente con agua desionizada en una relación agua:mineral de entre 10:1 a 20:1. La dispersión se agita durante 12 a 72 h a una agitación de 100 a 300 rpm. Durante este tiempo el mineral arcilloso absorbe agua y forma una dispersión, mientras que el cuarzo que es más denso va al fondo del recipiente. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la mezcla se pasa a un decantador o clarificador y la dispersión acuosa del mineral arcilloso se retira por rebose y se reserva para la siguiente etapa del proceso. El material del fondo rico en cuarzo es sometido al mismo lavado con agua descrito anteriormente entre 0 y 2 veces más según sea necesario para obtener el mayor rendimiento posible de mineral arcilloso purificado como se observa en la figura 2. La dispersión de mineral arcilloso en agua, de todos los lavados, se reúnen y se pasa a un ciclón o a una centrifuga donde se le retira el agua libre al mineral arcilloso purificado.

3) Etapas 3: En esta etapa el material arcilloso purificado se seca de 100 a 150°C durante 6 a 18 h en aire estático. Una vez transcurrido el tiempo de esta etapa inicial de secado, el sólido se seca a una temperatura entre 100 y 150°C durante un periodo entre 2 horas y 20 horas en un flujo de aire de entre 4 a 10 veces el volumen de catalizador a secar. La calcinación se debe realizar inmediatamente después del secado en presencia de un flujo de aire similar al del secado y a una temperatura entre 400 y 600°C durante un periodo entre 0.5 horas y 8 h. La calcinación efectuada de esta manera asegura que se eliminen las trazas de materia orgánica contenidas

en el mineral de partida. También se encontró que durante el proceso de calcinación ocurre un amorfización de la porción de arcilla caolinitica, lo que favorece la generación de area mesoporosa. En caso de ser necesaria una mayor actividad del catalizador o disminuir la concentración de sólido en el sistema, la actividad del catalizador finalmente obtenido se puede aumentar adicionando metales de transición al mineral. En la presente invención se comprobó que la actividad del catalizador finalmente obtenido aumenta si se adicionan metales de transición del grupo VI y VIII de la tabla periódica al mineral arcillosos purificado, secado y calcinado como se describe en las secciones anteriores. El porcentaje adicional de metales de transición que se agrega al mineral purificado es de 2 a 8% en peso. El metal se adiciona por impregnación húmeda incipiente con una sal inorgánica del metal de transición soluble en agua. Por ejemplo, en el caso en que se usa Molibdeno como metal de transición adicional se puede usar heptamolibdato de amonio como sal precursora. Luego de la etapa de impregnación, el mineral impregnado se dejó reposar por un periodo de 12 a 24 h y luego se secó y calcinó en flujo de aire usando condiciones similares a las reportadas a inicio de esta misma etapa para secar y calcinar el material arcilloso después de la etapa 2 de la presente invención.

4) Etapa 4: En esta etapa el mineral arcilloso purificado, secado y calcinado se lleva a una etapa de molienda, para la cual puede usarse un molino de bolas por ejemplo o cualquier otro medio adecuado. Esta etapa se realiza debido a que durante las etapas de secado y calcinación el mineral puede verse compactado y se asegura que todo el mineral arcilloso este por debajo de 90 micras, por ejemplo, entre 90 y 44 micras.

5) Etapa 5: en esta etapa se realiza una pre-mezcla del precursor de catalizador, el agente activante y la carga de reacción. El objetivo de etapa es tener una buena dispersión del precursor de catalizador y del agente activante en la carga antes de pasar a la etapa de reducción/sulfuración donde el precursor de catalizador se transforma en su fase activa. Las cargas que se pueden usar con la presente invención incluyen desde un crudo pesado o extra-pesado completo y/o sus

fracciones más pesadas como los residuos atmosféricos y de vacío o alguna de las fracciones de un proceso de extracción líquido-líquido con hidrocarburos livianos. Incluso también es posible tratar fracciones pesadas de procesos comunes de refinación como el fondo del proceso de viscorreducción o slurry de FCC. Estas son

5 cargas con viscosidades elevadas, tan altas como 300000 cP a 30°C y por ejemplo entre 5 API y 20 API lo que conduce a una mejor dispersión del catalizador en polvo comparada con aquella lograda en la fracción tipo gasóleo, por ejemplo. Tanto el precursor de catalizador como el agente activante se adicionan dispersos (o disueltos en caso de agentes activantes líquidos) en un medio adecuado. En este

10 sentido, este hidrocarburo es preferiblemente un gasóleo; ya sea proveniente de las unidades de destilación o de las unidades de craqueo catalítico o térmico o incluso del mismo proceso de HCK en lecho disperso de residuos de vacío o mezclas de los anteriores. Se usa una concentración de 1 a 6% en peso de precursor de catalizador purificado, secado y calcinado de acuerdo a las etapas anteriores con

15 respecto a la carga. Esta concentración está dada en general por la concentración de Fe u otros metales de transición de los grupos VI y VIII de la tabla periódica en el precursor de catalizador.

En la presente invención se establece que se necesita una concentración de al

20 menos entre 500 y 15000 ppm en la mezcla final catalizador/gasóleo/carga de reacción. El medio dispersante usado es un hidrocarburo con punto de ebullición inicial (PIE) superior a 340°C, por ejemplo, entre 340°C y 900°C y se usa en una concentración de 2 a 10% en peso con respecto a la carga. Las características de la carga a tratar como el contenido de carbón Conradson, el contenido de

25 asfaltenos, el contenido de azufre y el contenido de metales son esenciales para determinar la concentración de metales de transición a usar. En la presente invención se ensayaron diversas fuentes de azufre como por ejemplo, compuestos azufrados orgánicos, azufre elemental y también diversos métodos de activación. Se encontró que la mejor manera de realizar el proceso de activación, cuando se

30 usan los minerales descritos en la etapa 1 de la presente invención, sometido a los pre-tratamientos de las etapas subsiguientes, como precursores del catalizador final obtenido por el proceso de la invención, es utilizando como fuente de azufre, azufre

elemental y/o un compuesto azufrado orgánico de alto punto de ebullición como el butildisulfuro (BDS). Además, también importa la forma como se pone en contacto el azufre con el catalizador y la manera que produce un catalizador final más activo es poniéndolo en contacto con el catalizador mediante un proceso de mezclado simple que garantice que ambos están bien dispersos en la carga, previo a la etapa de reducción/sulfuración a la temperatura de activación. Esto puede realizarse con una etapa de agitación o con mezcladores estáticos si se utiliza mezclado en línea. El mezclador estático debe diseñarse de tal manera que no se propicie la precipitación y acumulación del precursor de catalizador y el azufre elemental en el mismo. El proceso de mezclado debe llevarse a una temperatura tal que permita tener la carga y la mezcla final fluida, por lo tanto, debe realizarse entre 100 y 200°C. La relación molar entre los metales activos y el azufre es crucial en este proceso y por lo tanto se debe controlar una relación molar S/metales de transición en un rango entre 3 y 7 veces la relación estequiométrica necesaria para formar el sulfuro del catalizador fresco. El exceso de azufre garantiza una completa reducción/sulfuración de los metales de transición, importantísima para la actividad de estos.

Una vez se obtiene una buena dispersión del precursor de catalizador pulverizado y el azufre elemental en la carga de reacción, esta mezcla se envía al proceso de activación propiamente dicho.

6) Etapas 6: en esta etapa, la actividad del catalizador se ve beneficiada si, previo a pasar a la etapa de reacción de HCK en lecho disperso, éste se activa mediante su dispersión en un medio compuesto por VGO (vacumm gas oil) y la carga de reacción en presencia de hidrógeno. El azufre elemental como agente de sulfuración o fuente de azufre se pone en contacto con el catalizador previamente tal y como se describe en la etapa 5. Se estableció un intervalo de temperaturas de activación entre 300 y 360°C, tiempos de residencia en el intervalo de 2 a 6 h y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50 a 300 litros normales/litro (LN/L). Esta etapa de activación del catalizador también se puede realizar en presencia solamente del

medio dispersante y sin la carga, de tal manera que se disminuye el tamaño del reactor en que se llevará a cabo este proceso.

Sin embargo, en los resultados que apoyan la presente invención se muestra que la inhibición de formación de coque durante el proceso de HCK en lecho disperso es más efectiva si la activación del catalizador se hace luego de dispersarlo en una mezcla VGO y en la carga de reacción.

7) Etapas 7: En esta etapa, luego de los pasos anteriores a la mezcla del alimento de reacción que contiene el catalizador adecuadamente activado y disperso se llevan a cabo los pasos normales de un proceso de HCK en lecho disperso con sus etapas de reacción, separación gas-líquido y destilación según corresponda al caso. Sin embargo, de acuerdo a lo descrito en el inciso anterior, para conseguir un mejor desempeño del catalizador en la inhibición de la formación de coque durante el proceso de HCK en lecho disperso se debe modificar el proceso convencional de HCK de lecho disperso Introduciendo en el proceso un reactor de activación al cual pasará la mezcla catalizador/carga/H₂ previo a la etapa de reacción propiamente dicha. Este nuevo proceso de HCK en lecho disperso modificado consigue el máximo desempeño catalítico de los catalizadores obtenidos mediante el proceso de la invención y usa como precursores catalizadores gastados de HDT de lecho fijo como se presenta en la figura 3.

En general, el proceso modificado de HCK de acuerdo con la presente invención parte de un catalizador preparado usando como precursor el mineral descrito en la etapa 1 de acuerdo a lo que se resume en la figura 1 y descrito en las etapas 1-6 de acuerdo con la invención. Una vez se tiene el precursor de catalizador y el azufre elemental (agente activante) dispersos en la carga (15), a esta mezcla se adiciona H₂ (17) en una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50-300 LN/L. Luego, la nueva corriente de carga + catalizador + hidrógeno (16) se pasa por un horno (19) para elevar su temperatura hasta la temperatura de activación, la cual está entre 280°C a 380°C y luego esa mezcla caliente (18) va a un reactor de activación donde se mantiene el tiempo suficiente, entre 2h y 8 h, para sulfurar los metales de transición contenidos en el mineral. La corriente que sale del reactor de activación (21) se

dirige entonces a un separador gas – líquido caliente, donde se separa el hidrógeno no consumido y los gases producidos (28) durante la activación de la carga que contiene el catalizador activado (29). A la corriente de carga con catalizador activado (29) se adiciona hidrógeno (23) a alta presión (70-170 bar 7MPa -17MPa) y esta

5 mezcla (29) se lleva luego a un horno para incrementar su temperatura hasta un rango de 360 – 460 °C para llevar a cabo la reacción de hidrocrackeo en lecho disperso en al menos dos columnas de reacción, donde se da el tiempo de residencia suficiente (entre 1 y 6 h) para lograr la conversión deseada de la carga. En términos de conversión de la fracción que ebulle a más de 525°C, se pueden

10 alcanzar conversiones mayores al 90%. En caso de ser necesario, se puede adicionar más hidrógeno (51) a la carga en la corriente de salida de cada reactor (32). Los productos de la sección de reacción (33) son dirigidos luego a un separador gas – líquido operado a alta presión (1500-3000psi) y alta temperatura (280°C-400°C) donde salen por la parte inferior (35) los productos más pesados y

15 por la parte superior los productos más livianos junto con la fracción gaseosa (34). El producto pesado luego es enviado a una torre de destilación al vacío donde se separa la fracción de fondo sin convertir, que de paso contiene el catalizador fabricado de acuerdo con la presente invención y el coque producido en la reacción (24), de la fracción que ebulle a temperaturas menores de 525°C. El fondo de vacío

20 no convertido se envía a una etapa de recuperación del catalizador donde el catalizador coquizado (25) se separa del fondo de vacío sin convertir (26 y 27). Por otro lado, los productos livianos de reacción junto con el gas (34) se mezclan con los productos 525°C (-) que provienen de la torre de vacío (36) para formar una corriente (37) que va a un separador gas-líquido de baja presión (5 -100 psi) y baja

25 temperatura (25°C-200°C) donde se separan los gases no condensables (38) de los productos líquidos (39). El gas constituido principalmente por hidrógeno se envía a un tratamiento con amina donde se atrapa el H₂S generado en el proceso para así producir una corriente de hidrógeno que se recircula a la unidad (46). Este reciclo se junta con una corriente de hidrógeno de alta pureza (48) cuya función es reponer

30 el hidrógeno consumido durante las etapas de activación y reacción. Las dos corrientes se comprimen y se envían nuevamente al proceso (50). Por su parte, el producto líquido del separador se envía a una torre de fraccionamiento donde se

obtienen, en la medida de lo necesario, las siguientes fracciones: GLP (40), nafta (41), diésel (42) y gasóleo (43).

8) Etapla 8: como se observa en la figura 3, en caso que se necesite para
5 mejorar la economía y/o la logística del proceso, el catalizador preparado mediante el proceso de la presente invención es lo suficientemente activo y resistente para ser reciclado al proceso luego de una etapa de filtración para separarlo del producto volviendo a la etapa 1 del proceso de la presente invención. En la presente etapa de recuperación del catalizador, el fondo de la torre de vacío (24); constituido
10 principalmente por la fracción de fondo de vacío no convertida en la etapa de reacción, el catalizador y el coque producido se envían a procesos sucesivos de filtración y/o centrifugación a alta temperatura, por ejemplo 100 a 300°C, para separar el hidrocarburo de la fase sólida constituida por el catalizador con depósitos de coque. Este catalizador es susceptible de ser devuelto al proceso de preparación
15 de catalizador en las etapas 1 a 6 donde previa extracción del hidrocarburo remanente. Esto se lleva a cabo mediante una extracción líquido-líquido con un solvente aromático o polar. El lavado se ejecuta para remover residuos de hidrocarburo impregnados en el catalizador gastado de HDT luego de ser descargado de las unidades industriales. El solvente debe ser afín con los
20 hidrocarburos a limpiar, de tal manera que sea posible disolver hasta los compuestos más pesados del petróleo. Además, debe poder retirarse fácilmente por evaporación a temperaturas menores a 200°C. Entre los solventes a utilizar se cuentan compuestos aromáticos como tolueno y xilenos, otros compuestos polares como diclorometano y tetrahidrofurano y mezclas de los anteriores. El proceso de
25 lavado con solvente consta de una primera etapa donde el hidrocarburo se pone en contacto con el solvente para que éste extraiga los restos de hidrocarburo que recubren el catalizador gastado y una segunda etapa donde se lleva a cabo la separación del catalizador gastado lavado del efluente líquido que contiene el solvente contaminado con hidrocarburo. La temperatura a la cual se da la extracción
30 líquido-líquido está determinada por la temperatura de ebullición del solvente usado y el tiempo de contacto dependerá de la carga de reacción.

En este orden de ideas, la presente invención está dirigida a un método o proceso para obtener una arcilla con hierro (Fe) con una actividad comparable o mejorada a la actividad de catalizadores de Molibdeno, caracterizado porque comprende un pretratamiento de dicha arcilla.

5

El tratamiento de la arcilla para la obtención del catalizador a base de arcilla para hidrocrackeo comprende las siguientes etapas de seleccionar la arcilla, especialmente con un contenido alto de hierro (Fe); purificar la arcilla a fin de separar el cuarzo u otros minerales a través de lavados y centrifugación sucesivas
10 o por molienda suave seguida de tamizado; calcinar la arcilla; y agregar Fe o Mo por medio de impregnación húmeda incipiente.

Luego, seguido del proceso anterior, se puede agregar a dicho proceso, etapas adicionales con el fin de maximizar la actividad del material obtenido, en donde
15 dichas etapas consisten en mezclar el material con un medio dispersante, por ejemplo VGO; adicionar la mezcla obtenida en el paso anterior a la carga hasta una concentración de 1 a 5% del mineral seco; agregar azufre o BDS como agentes actividades, realizando una activación in situ por calentamiento a una temperatura entre 200 y 500°C, preferiblemente entre 300 y 400°C, más preferiblemente entre
20 340 y 360°C y aún más de preferencia a 350°C con un tiempo de residencia entre 1 a 6 horas, preferiblemente 4 horas. Después de las etapas adicionales anteriores, se pasa a las etapas de reacción, para finalmente, separar el catalizador gastado del producto pesado por centrifugación o filtración y calcinar el catalizador recuperado para eliminar residuos carbonáceos y reciclar una porción del mismo al
25 proceso.

Por tanto, la presente invención reporta un método o proceso de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para proceso de hidrocrackeo en lecho disperso, en donde el método comprende las siguientes
30 etapas.

- 1) Seleccionar del mineral natural de partida en donde dicho material se caracteriza por tener una composición química de 6 a 14% de Fe_2O_3 , 30 a 60% de SiO_2 , 15 a 30% de Al_2O_3 , 1 a 3% de K_2O y 1 a 2% de Na_2O y una composición determinada cristalográficamente de 40 a 70% de cuarzo (SiO_2), 3 a 10% de hematita (Fe_2O_3) y 20 a 40 % de minerales arcillosos, así como alrededor de un 5% de otros minerales
- 2) purificar la arcilla mediante molienda suave y un tamizado posterior con una malla 200 hasta obtener un material de tamaño menor a 74 μm , preferiblemente entre 1 y 74 μm . y adicionalmente agregar el mineral con tamaño menor a 74 micras (<74 μm) a un recipiente con agua desionizada en una relación agua:mineral de entre 10:1 a 20:1 con agitación durante 12 a 72 h a una agitación de 100 a 300 rpm y luego dejar decantar
- 3) Secar el material arcilloso purificado a una temperatura de 100 a 150°C durante 6 a 18 h en aire estático y luego secar a una temperatura entre 100 y 150°C durante un periodo entre 2 horas y 20 horas en un flujo de aire de entre 4 a 10 veces el volumen de catalizador a secar y calcinar a una temperatura entre 400 y 600°C durante un periodo entre 0.5 horas y 8 h.
- 4) Moler el mineral arcilloso purificado, secado y calcinado mediante un molino de bolas hasta obtener material particulado con tamaño de partícula entre 90 y 44 micras.
- 5) Pre-mezclar el precursor de catalizador, el agente activante y la carga de reacción, en donde el precursor de catalizador como el agente activante se adicionan dispersos (o disueltos en caso de agentes activantes líquidos) en un medio adecuado, en una concentración de 1 a 6% en peso de precursor de catalizador purificado, secado y calcinado con respecto a la carga, en donde el agente activante es una fuente de azufre, azufre elemental, butildisulfuro (BDS) o mezclas de los mismos, con agitación o con mezcladores estáticos a una temperatura entre 100 y 200°C y una relación molar entre los metales activos y el azufre en un rango entre 3 y 7 veces la relación estequiométrica necesaria para formar el sulfuro del catalizador fresco;

- 6) Activar el catalizador previo a pasar a la etapa de reacción de HCK en lecho disperso, mediante su dispersión en un medio compuesto por VGO (vacumm gas oil) y la carga de reacción en presencia de hidrógeno, en donde el azufre elemental como agente de sulfuración o fuente de azufre se pone en contacto con el catalizador previamente tal y como se describe en la etapa 5 en un intervalo de temperaturas de activación entre 300 y 360°C y tiempos de residencia en el intervalo de 2 a 6 h y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50 a 300 litros normales/litro (LN/L).
- 7) realizar pasos normales de proceso de HCK en lecho disperso según corresponda al caso.
- 8) Reciclar el catalizador mediante filtración para separarlo del producto volviendo a la etapa 1 del proceso.
- El procedimiento de la presente invención conduce a un catalizador con una combinación única que es una actividad equiparable a la de los referentes del mercado y costo bajo por utilizar como precursor un mineral arcilloso que es un material bajo en costo.
- Por tanto, la presente invención cubre adicionalmente un proceso de hidrocrqueo en lecho disperso, caracterizado porque previo a la etapa de reacción de hidrocrqueo en lecho disperso, el catalizador a base de catalizadores de hdirotratamiento desactivados se activa mediante su dispersión en un medio compuesto por VGO y la carga de reacción en presencia de hidrógeno y una fuente de azufre a una temperatura de activación de 300 y 360°C y tiempos de residencia en el intervalo de 2 a 6 h y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50 a 300 litros normales/litro (LN/L).
- Adicionalmente la invención, cubre el proceso de hidrocrqueo en lecho disperso, donde existe además una etapa de recuperación del catalizador gastado del proceso la cual consiste esencialmente en una extracción con un solvente para

eliminar restos de hidrocarburos, seguida de una calcinación para eliminar el coque del catalizador. El catalizador así recuperado se puede reciclar al proceso, al menos en parte.

5 Ejemplos

Como ya se mencionó o se mencionará en otras secciones, la presente invención consiste en un método de pre-tratamiento de un mineral natural para usarlo como precursor de catalizadores de HDT/HCK en lecho disperso, de tal manera que se maximice la actividad del catalizador finalmente obtenido. A continuación, se muestran resultados del análisis del mineral en varias de las etapas del método de pre-tratamiento. Estos resultados sustentan el porqué de cada una de las etapas del procedimiento propuesto y muestran una forma de cómo llevar a cabo la presente invención.

15 Ejemplo 1: caracterización del mineral natural y después de someterse a las diferentes etapas del pre-tratamiento

Se tomó una muestra de mineral natural de naturaleza arcillosa cuyo análisis cristalográfico se presenta en la figura 4 y la cual se nombró con el código SAN-2-13. Inicialmente se hizo una mezcla del mineral y agua desionizada con una relación de 50 g de sólidos/1000 ml de agua desionizada. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 300 rpm durante 72 h. En esta etapa se formaron dos tipos de mezcla: una de menor densidad (tope de la mezcla) y color claro formada por el catalizador suspendido en el agua, y otra de mayor densidad y color oscuro formada por catalizador, arena y agua. Finalizadas las 72 h de decantación, se extrajo por rebose el agua con los sólidos suspendidos y esta misma cantidad se repuso con agua desionizada. El proceso se repitió 2 veces más y el total del volumen extraído se centrifugó por 30 min a 3100 rpm en un equipo SIGMA 4-16KS. El sólido obtenido se secó a 110°C en una estufa (Thermo Scientific) por 12 h y se maceró hasta lograr un tamaño de partícula <74 µm. Después del último proceso de decantación también se extrajo la mezcla de agua, arena y catalizador, a la cual se le hizo el mismo tratamiento de centrifugación, secado, maceración. A los sólidos suspendidos se les nombró SAN-2-13 lavado, y

al residuo (arena + catalizador) se le nombró fondo SAN-2-13. En esta prueba y bajo las condiciones mencionadas, el rendimiento de residuo fue cercano al 20 % en peso. El mineral lavado, previamente macerado hasta un diámetro de partícula $<74 \mu\text{m}$, se secó por 12 h a una temperatura de 120°C , a la cual se llegó siguiendo una rampa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$; seguidamente, la temperatura se elevó a razón de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta 500°C , y se mantuvo por 4 h. Tanto el secado como la calcinación se realizaron bajo un flujo de aire de $100 \text{ ml}/\text{min}$ (aire sintético seco). En la figura 4 se compara la concentración relativa de las principales fases cristalógicas detectadas en la muestra de la arcilla SAN-2-13 tal como se extrae de la mina y después de someterse al pre-tratamiento antes descrito. Al comparar la primera y segunda columnas apiladas se observa que con el lavado inicial se separa gran parte del cuarzo que diluía la fracción arcillosa. Sin embargo, aunque la concentración de cuarzo se reduce casi a $1/3$ de la concentración inicial, la muestra lavada aún conserva alrededor de un 20% de cuarzo.

Al comparar la 2ª y 3ª columnas se observa un aumento en la fase de cuarzo, lo cual no sería congruente con el secado y calcinación al que la muestra se somete. Sin embargo, se recuerda que la concentración relativa mostrada en la figura 4 fue determinada por DRX, lo que sugiere que una parte de la fase arcillosa se está convirtiendo en una fase amorfa. Para comprobar esto se tomaron espectros de la porción $< 53 \mu\text{m}$ con el objeto de caracterizar la fase de arcilla. En la figura 5 se resume lo encontrada para la muestra lavada y la muestra lavada después de ser calcinada. Se observa que la muestra lavada contiene 2 tipos de arcilla: Illita y Caolinita. Mientras tanto, la muestra calcinada solo contiene Illita. En la literatura se menciona que la arcilla caolinita puede convertirse en una estructura amorfa que algunos llaman meta-caolin cuando se somete a temperaturas mayores a 500°C , lo que explicaría la desaparición de la fase caolín y la disminución de fase arcillosa total. Este hecho se ve reforzado con que en el análisis de fisisorción de N_2 de ambas muestras se encontraron áreas específicas similares. Sin embargo, el porcentaje de área microporosa es mayor en la muestra sin calcinar.

En todas las muestras, enmascarado dentro del grupo "otros" reportado en la figura 4 se identifica el Fe en una fase hematita (ver figura 6), la cual según la literatura es

la más fácil de convertir en sulfuro y explicaría la actividad hidrogenante que posee el mineral después de someterse al pre-tratamiento de la presente invención y a la etapa posterior de activación.

5 **Ejemplo 2: comparación de la actividad de HCK de lecho disperso de fondo de vacío de las 2 fracciones obtenidas durante el vado del mineral arcilloso.**

Para este ejemplo se utilizaron las muestras de los sólidos suspendidos que se nombraron como SAN-2-13 lavado, y al residuo (arena + catalizador) que se nombró
10 com fondo SAN-2-13 obtenidas en el ejemplo 1. Ambas muestras se usaron como precursores de catalizadores y se evaluaron siguiendo el procedimiento descrito a continuación. La carga de reacción fue fondo de vacío (525°C+) de un crudo extra-
pesado colombiano cuyas características principales se muestran en la tabla 1. La carga de reacción junto con el catalizador disperso en VGO se introdujo en una
15 autoclave, de acuerdo a los porcentajes que se encuentran en la tabla 2 y se tuvo cuidado en mantener la mezcla bajo agitación constante. El precursor de catalizador fue sometido a diversos procesos de activación los cuales se describen en cada ejemplo. En el presente ejemplo se utilizó butildisulfuro (BDS) como agente activante y la activación se llevó a cabo a 350°C durante 4 h. La producción de
20 coque se usó como indicativo de la actividad hidrogenante del catalizador, es decir, a menor producción de coque se tiene mayor rendimiento a productos líquidos y por lo tanto, mejor desempeño del catalizador en la reacción de HCK. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción para todas las pruebas. Sin embargo, también se hizo seguimiento a la conversión de fondo de vacío definida según la ecuación 1:

25
$$\text{Conversión de Fondo de vacío } 525^{\circ}\text{C} += \frac{\text{masa de fracción } 525^{\circ}\text{C} + \text{ en alimento} - \text{masa de fracción } 525^{\circ}\text{C} + \text{ en productos}}{\text{masa de fracción } 525^{\circ}\text{C} + \text{ en alimento}} \quad (1)$$

Tabla 1. Intervalos de valores de las propiedades de la carga de reacción

Gravedad API	1-10
--------------	------

Azufre, %peso	2-5
Insolubles en n-heptano, %peso	10-40
Residuo de carbón micro, %peso	20-60
Níquel, ppm	100-300
Vanadio, ppm	400-1600

Tabla 2. Condiciones de la carga de reacción

Precursor de Catalizador, % peso de la carga	5
VGO, % peso de hidrocarburo	10
Fondo de vacío, %peso de hidrocarburo	90
Temperatura, °C	420
Presión, bar	138
tiempo de reacción, h	4

En la figura 7 se observa que la conversión fue similar con ambas muestras, debido a que el proceso de craqueo es esencialmente de naturaleza térmica y no catalítica. Sin embargo, las diferencias en el rendimiento a coque son abismales. Mientras que la muestra de SAN 2-13 purificada a través del lavado y rica en la fracción arcillosa presento rendimientos inferiores a 10% de coque, la muestra del fondo del lavado rica en cuarzo presentó un rendimiento de 20% de coque. Este último valor fue el obtenido en una reacción de control con un sólido inerte. Lo anterior indica que durante el procedimiento de lavado se lleva a cabo una purificación efectiva de la arcilla concentrando en esta fase la hematita, la cual es la que finalmente se convierte en la fase activa del catalizador para controlar la formación de coque durante el proceso de HCK en lecho disperso.

Ejemplo 3: comparación de diferentes agentes activantes y métodos de activación.

Se tomó una muestra obtenida de acuerdo a lo descrito en el ejemplo 1 de la arcilla SAN-2-13 lavada, secada y calcinada y se sometió a diferentes tratamientos de activación y utilizando el procedimiento de evaluación en el proceso de HCK de lecho disperso según lo escrito en el ejemplo 2. En la figura 8 se muestra el resumen del comportamiento del catalizador con los diferentes tratamientos de acuerdo con el proceso de la presente invención. La etiqueta de la muestra en la gráfica describe las diferencias en el procedimiento de activación usado. Por ejemplo, los 3 primeros conjuntos de columnas corresponden a muestras donde el agente activante usado fue BDS y se usó 3 veces la cantidad estequiometría del mismo, necesaria para una completa formación de sulfuros de hierro. Se observa que el rendimiento a sólidos disminuye cuando el precursor se activa previo a la etapa de reacción y cuando se aumenta la temperatura de activación hasta 350°C (condición estándar). El siguiente experimento denominado SAN-6BDS se hizo a las mismas condiciones del primer experimento SAN 3-BDS-ACT 350°C y la única diferencia fue que se usó un mayor exceso de azufre. Como se observa no hay mayores diferencias en el comportamiento del catalizador en los 2 experimentos. Los rendimientos de coque de los 4 primeros experimentos fueron mucho más altos que los de los experimentos del grupo que en la etiqueta contiene las letras "AGI". La diferencia entre estos experimentos es que en el segundo grupo (AGI) se mantuvo la mezcla de carga+precursor de catalizador+agente activante +VGO en constante agitación, lo que evitó precipitación del precursor de catalizador y aseguró una buena dispersión del mismo en la carga de reacción.

De acá se desprende que la etapa de mezclado es clave y que se debe asegurar un correcto mezclado para obtener una buena dispersión del precursor de catalizador en la carga. Al comparar los experimentos SAN-3-BDS-AGI y SAN-6-BDS-AGI, se observa una disminución del rendimiento de coque al aumentar el exceso de azufre en el ambiente de desactivación, lo que supone una mejor activación del precursor de catalizador. En los 2 últimos experimentos de la figura 8 (de derecha a izquierda) se cambió el agente activante por azufre elemental sólido. El experimento que contiene "SIMPLE" en la etiqueta corresponde a una mezcla

simple del agente activante y el precursor de catalizador en una matriz de carga + VGO bajo agitación constante, mientras que el que dice "MHUM" corresponde a un experimento donde previo a la mezcla con la carga de reacción el azufre elemental y el precursor de catalizador se pre-mezclaron por medio de una molienda húmeda usando como humectante para la molienda VGO. Como se observa en la figura 8 los mejores resultados se encontraron con la mezcla simple.

Ejemplo 4: Inclusión de metales de transición adicionales a los que contiene el mineral natural.

Para este ejemplo se utilizó una muestra de mineral tratado de acuerdo a lo reseñado en el ejemplo 1. Una vez obtenido la arcilla SAN lavada, secada y calcinada, esta se impregnó con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio de tal manera que se obtuviera al final una concentración de Mo de 3, 5 y 7 % en peso. Las muestras se secaron y calcinaron con las mismas rampas y temperaturas descritas en el ejemplo 1 para el secado y calcinado inicial del mineral lavado con agua para purificarlo. En todos los experimentos se usó BDS como agente activante excepto en el caso de la última muestra de derecha a izquierda en el que se usó azufre elemental mediante mezcla simple. Según el ejemplo 2, los experimentos del presente ejemplo se deben comparar con el experimento SAN-6BDS-AGI en el que se obtuvo un 9.1% de rendimiento de coque. Como se observa en todos los casos, cuando la concentración de precursor de catalizador fue la misma a la del caso base de comparación (5% en peso), los catalizadores impregnados con Mo tienen un rendimiento a coque mucho menor. Es de anotar que haya un mínimo de rendimiento a coque para el catalizador con 5% de Mo. Se observa que los catalizadores con Mo impregnado donde se usó la mitad del catalizador del caso base de comparación (2.5%) exhibieron el mismo rendimiento a coque, es decir, que mediante el uso de MO impregnado se puede reducir la cantidad de precursor que se necesita en el sistema de reacción. Por otro lado, al igual que en el mineral sin impregnación de metales de transición adicionales al usar S elemental como agente activante se tiene un mejor desempeño del catalizador. Un rendimiento de coque del 3% como el de este último catalizador es comparable incluso con el de los catalizadores más activos de la literatura que corresponden a precursores

órgano-metálicos solubles en hidrocarburo que son muy costosos y difíciles de conseguir en el mercado.

Las figuras que acompañan la descripción del invento, se presentan para propósitos
5 meramente ilustrativos de la invención. Se da a entender que las figuras descritas no limitan el alcance de la invención divulgada. Una persona versada en el arte es capaz de concebir modificaciones posteriores a los principios determinados en el presente documento.

10 Aunque algunas modalidades de la invención se describen en la presente descripción, se apreciará que numerosas modificaciones y otras modalidades pueden concebirse por aquellos expertos en la materia con posterioridad a la divulgación de la presente invención. Por ejemplo, las características, condiciones
15 y particularidades estructurales para los materiales (arcillas) pueden hacer parte de otras realizaciones de la invención. Por lo tanto, se entenderá que las reivindicaciones anexas pretenden cubrir todas las modificaciones y modalidades que están dentro del espíritu y alcance de la presente descripción.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de
25 hierro para procesos de hidro craqueo en lecho disperso en donde el proceso comprende las siguientes etapas:

- 1) Seleccionar la arcilla mineral natural de partida;
- 2) purificar la arcilla mediante molienda suave y un tamizado posterior
30 con una malla 200 hasta obtener un material de tamaño menor a 74 μm ,
- 3) Secar el material arcilloso purificado a una temperatura de 100 a 150°C durante 6 a 18 h en aire estático;

- 4) Moler el mineral arcilloso purificado, secado y calcinado hasta obtener material particulado con tamaño de partícula entre 90 y 44 micras.
- 5) Pre-mezclar el precursor de catalizador, el agente activante y la carga de reacción, en donde el precursor de catalizador como el agente activante se adicionan dispersos (o disueltos en caso de agentes activantes líquidos) en un medio adecuado, en una concentración de 1 a 6% en peso de precursor de catalizador purificado, secado y calcinado con respecto a la carga;
- 6) Activar el catalizador previo a pasar a la etapa de reacción de HCK en lecho disperso, mediante su dispersión en un medio compuesto por VGO (vacumm gas oil) y la carga de reacción en presencia de hidrógeno,
- 7) realizar pasos normales de proceso de HCK en lecho disperso según corresponda al caso; y
- 8) Reciclar el catalizador mediante filtración para separarlo del producto volviendo a la etapa 1 del proceso.
2. El método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 1) la arcilla material natural tiene una composición química de 6 a 14% de Fe_2O_3 , 30 a 60% de SiO_2 , 15 a 30% de Al_2O_3 , 1 a 3% de K_2O y 1 a 2% de Na_2O y un perfil de cristalográficamente de 40 a 70% de cuarzo (SiO_2), 3 a 10% de hematita (Fe_2O_3) y 20 a 40 % de minerales arcillosos.
3. El método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso 2) además el mineral con tamaño menor a 74 micras ($<74 \mu\text{m}$) se agrega a un recipiente con agua desionizada en una relación agua:mineral de entre 10:1 a 20:1 con agitación durante 12 a 72 h a una agitación de 100 a 300 rpm y luego se deja decantar.

4. El método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso 3) luego del secado con aire estático se seca a una temperatura entre 100 y 150°C durante un periodo entre 2 horas y 20 horas en un flujo de aire de entre 4 a 10 veces el volumen de catalizador a secar y se calcina a una temperatura entre 400 y 600°C durante un periodo entre 0.5 horas y 8 h.
5. El método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso 4) la molienda se hace por medio de un molino de bolas.
6. El método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso 5) el agente activante es una fuente de azufre, azufre elemental, butildisulfuro (BDS) o mezclas de los mismos con agitación o con mezcladores estáticos a una temperatura entre 100 y 200°C y una relación molar entre los metales activos y el azufre en un rango entre 3 y 7 veces la relación estequiométrica necesaria para formar el sulfuro del catalizador fresco.
7. El método de fabricación de catalizadores a base de arcillas con contenido de hierro para procesos de hidrocrackeo en lecho disperso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso 6) la fuente de azufre se pone en contacto con el catalizador como se describe en la etapa 5 en un intervalo de temperaturas de activación entre 300 y 360°C y tiempos de residencia en el intervalo de 2 a 6 h y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50 a 300 litros normales/litro (LN/L).
8. Un proceso de hidrocrackeo en lecho disperso, caracterizado porque previo a la etapa de reacción de hidrocrackeo en lecho disperso, el catalizador a base de catalizadores de hidrotratamiento desactivados se activa mediante su

dispersión en un medio compuesto por VGO y la carga de reacción en presencia de hidrógeno y una fuente de azufre a una temperatura de activación de 300 y 360°C y tiempos de residencia en el intervalo de 2 a 6 h y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 50 a 300 litros normales/litro (LN/L).

5

9. El proceso de la reivindicación 8 donde existe además una etapa de recuperación del catalizador gastado del proceso la cual consiste esencialmente en una extracción con un solvente para eliminar restos de hidrocarburos, seguida de una calcinación para eliminar el coque del catalizador. El catalizador así recuperado se puede reciclar al proceso, al menos en parte.

10

15