

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 168 208**

② Número de solicitud: 200000789

⑤ Int. Cl.⁷: B01J 29/06

C10G 11/05

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **24.03.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2002**

Fecha de concesión: **03.03.2003**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2003**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.04.2003

⑦ Titular/es: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE VALENCIA**
Univ. Politec. de Valencia-CTT-Camino de
Vera s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

⑧ Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Díaz-Cabañas, María José y
Martínez-Triguero, Joaquín

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Catalizadores de craqueo basados en zeolitas.**

⑤ Resumen:

Catalizadores de craqueo basados en zeolitas.
Una composición catalítica para craqueo en unidades de FCC basada en la zeolita ITQ-7, por sí sola o en combinación con otras zeolitas, preferentemente con la zeolita Y, selectiva para la producción de olefinas C₃ y C₄ y elevados rendimientos a gasolina. Los componentes zeolíticos pueden ser utilizados en la misma partícula o en partículas separadas.

ES 2 168 208 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Catalizadores de craqueo basados en zeolitas.

5 **Campo de la técnica**

Catalizadores de craqueo catalítico.

10 **Antecedentes**

Debido a la eliminación del plomo tetraetilo en las gasolinas, así como la posible eliminación en un futuro del metil tert butil éter (MTBE) como aditivo de las gasolinas, resulta del alto interés aumentar el índice de Octano de cada una de las corrientes que conforman la gasolina final. De entre estas corrientes de gasolina, la que proviene del craqueo catalítico fluido (FCC) representa, por término medio, un valor próximo al 30% del total. Debido a su importancia relativa, cualquier aumento producido en el octanaje barril de la gasolina de FCC tiene un impacto económico considerable. En la actualidad el índice de octano de la gasolina producida en la unidad de FCC puede incrementarse modificando las condiciones de operación de la unidad, como por ejemplo aumentando la temperatura del reactor. Sin embargo esta solución conlleva a un aumento importante en gases, y en especial del no deseado gas seco, con la consiguiente pérdida de gasolina. Mejores resultados se obtienen utilizando nuevas composiciones de catalizadores que conlleven la utilización de mezclas de zeolitas. Así, en la bibliografía de patentes (US Pat números 3758403, 3894931, 3894933, 4309279, 4309279, 4339354 y 4309280 entre otras), así como en la literatura abierta (véase por ejemplo: Biswas, J. y Maxwell, I.E., *Applied Catalysis* 58, 1-18 (1990); Dwyer, F.G. y Degnan, T.F., *Studies in Surface Science and Catalysis* 76, 499 (1993)), se ha mostrado un aumento en el octanaje de la gasolina de FCC cuando se utilizan zeolita Y mezclada con ZSM-5 en la misma partícula de catalizador de FCC, o el uso de una mezcla de distintas partículas en la que unas corresponden al catalizador convencional de craqueo que utiliza zeolita Y, y las otras partículas contienen zeolita ZSM-5. El uso de la zeolita ZSM-5 como aditivo en catalizadores de FCC conduce también a un aumento en las olefinas C₃ y C₄ que es también de gran interés desde el punto de vista comercial (véase por ejemplo US-3758403, US-3769202; US-3894931; US-3894933; US-3894934; US-3926782; US-4309280; US-4309279; US-437458 y Buchanan, J.S. y Adewuyi, Y.G., *Applied Catalysis: A General*, 134, 247 (1996); Madon, R.J., *Journal of Catalysis* 129 (1), 275 (1991)).

Sin embargo, es conocido (*Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, 499 (1993)) que la introducción de zeolita ZSM-5 tiene poca o ninguna influencia sobre la conversión total y además produce una disminución en la cantidad total de gasolina producida.

Resultaría interesante, tanto desde el punto de vista de producir un aumento en el octanaje barril de la gasolina como en aumentar el rendimiento en olefinas C₃ y C₄, encontrar otras zeolitas que además permitiesen convertir alimentación con pérdida mínima en gasolina. Numerosas zeolitas de poro medio y grande han sido estudiadas con este fin. Cabe destacar la utilización de zeolita MCM-22, Omega, L, mordenita y BEA (Véase por ejemplo: *J. Catal.* 165, 102 (1997); *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 46, 115 (1989); US-5314612; EP-489324; US-474292; US-4137152; EP-350331; FR-2661621).

La zeolita ITQ-7 y sus intercrecimientos son conocidos en la técnica (Villaescusa, L.A., *Factores directores de estructura en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro*. Nuevas zeolitas. Tesis doctoral Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 1999). (*Angw. Chem. Int. Ed.*, 38, 1997 (1999)). Sin embargo no se ha utilizado hasta ahora en composiciones para craqueo catalítico adecuadas para FCC.

50 **Descripción de la invención**

En la presente invención se describe el uso de zeolita ITQ-7 en composiciones adecuadas para FCC, y el uso de dichas composiciones en el craqueo catalítico. Se mostrará que la topología de poros de esta zeolita le confiere actividad para convertir alimentaciones de FCC, así como, por sí misma y/o en combinación con otras zeolitas, producir un buen octano barril de la gasolina producida y un buen rendimiento en olefinas C₃ y C₄ obteniéndose al mismo tiempo buenos rendimientos en gasolina.

Se ha conseguido producir composiciones catalíticas para el craqueo catalítico de FCC que incluyen la zeolita ITQ-7 en su formulación.

La presente invención se refiere a una composición catalítica para craqueo catalítico caracterizada porque comprende

ES 2 168 208 B1

- al menos un primer componente zeolítico que contiene aluminio en su estructura seleccionado entre zeolita ITQ-7, intercrecimientos de la misma y mezcla de ambos,
- al menos un segundo componente zeolítico distinto de ITQ-7 y/o de sus intercrecimientos y
- 5 - al menos una matriz.

En un primer tipo de dicha composición catalítica los componentes zeolíticos están presentes en una misma partícula.

10 En un segundo tipo de dicha composición catalítica los componentes zeolíticos están presentes en una mezcla de partículas separadas.

Según un ejemplo de composición catalítica del primer tipo ésta conlleva en una misma partícula al menos dos componentes catalíticos formados por zeolita faujasita Y e ITQ-7.

15 Para conformar la partícula se utiliza una matriz que contiene, por lo menos, un agente aglomerante o binder tal como sílice, alúmina, sílice-alúmina, P205 Y mezclas de éstos. La partícula final de catalizador puede llevar también aditivos convencionales de craqueo catalítico como son las arcillas.

20 En una realización preferida del primer tipo de composición catalítica, en la que los componentes zeolíticos están presentes en una misma partícula, el catalizador contiene un segundo componente zeolítico del tipo faujasita, que se encuentra en cantidades entre 2 y 60 % en peso, estando la cantidad de ITQ-7 y/o de zeolita con intercrecimientos de ITQ-7 comprendida entre 2 y 60 % en peso. El resto de la composición está formado por la matriz en la que el binder se encuentra entre 5-20 % en peso, y el

25 aditivo tipo arcilla se encuentra entre 0-60 % en peso con respecto al catalizador total.

La zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma puede ser incorporada en una matriz a través de una mezcla formada por la o las zeolitas, el aglomerante o binder y cualquier aditivo convencional en catalizadores de FCC, como por ejemplo caolín, para conformar catalizadores con varios tamaños de

30 partícula. Cuando se prepare un catalizador de FCC una suspensión puede ser preparada y atomizada para formar las partículas del catalizador. En el caso de unidades de FCC se prefieren partículas entre 100 y 200 micrómetros.

La zeolita faujasita Y se puede añadir al catalizador de craqueo en varias formas, tales como zeolita HY, zeolita Y ultraestable (USY), zeolita Y intercambiada totalmente con tierras raras (REY) o con tierras raras y H⁺ (HREY), zeolita USY intercambiada parcialmente con tierras raras (REUSY), o zeolita tipo Y intercambiada con tierras raras y calcinada (CREY) Estas formas de zeolita Y han sido descritas en: Venuto, P.B., Fluid Catalytic Cracking with Zeolitic Catalysts, Marcel Dekker, N.Y., 1978; J. Scherzer, Octane Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts, Marcel Dekker, 1990.

40 Otro tipo de composición catalítica para el craqueo catalítico basada en la utilización de ITQ-7, y/o intercrecimientos de la misma, como se menciona al comienzo de este capítulo, se basa en la obtención de una mezcla física de partículas separadas en la que las zeolitas se encuentran en partículas separadas. Así para esta formulación cada zeolita se incorporaría de forma separada en una matriz siguiendo una metodología análoga a la descrita anteriormente, desde el punto de vista de la incorporación con un

45 aglomerante o binder y un aditivo coadyudante tipo arcilla. Así pues, en una realización particular, la mezcla final del catalizador estaría formada por una mezcla de al menos dos tipos de partículas, en la que en un tipo de partículas estaría formado por ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma en una matriz, otro tipo de partículas estaría formado por un catalizador de FCC en el que existe zeolita faujasita Y en cualquiera de las distintas formas de faujasita Y antes descritas tipo zeolita HY, zeolita Y ultraestable (USY), zeolita Y intercambiada totalmente con tierras raras (REY) o con tierras raras y H⁺ (HREY), zeolita USY intercambiada parcialmente con tierras raras (REUSY), o zeolita tipo Y intercambiada con

50 tierras raras y calcinada (CREY).

55 En una realización particular de este segundo tipo de composiciones catalíticas la mezcla física está formada por:

- 2-30 % en peso de partículas conteniendo zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma en la que la partícula está formado por 10-70 % en peso de zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma
- 60 en una matriz estabilizada con fósforo,
- 70-98 % en peso de un catalizador convencional de craqueo catalítico basado en zeolita tipo faujasita y en la que los porcentajes se indican sobre la suma de componentes zeolíticos.

Una realización adicional del segundo tipo de composiciones catalíticas es una composición en la que existe un tercer tipo de partículas, en las que una tercera zeolita, en la que se prefiere la ZSM-5, estaría incluida en una matriz. Lógicamente y como es conocido en el arte, un catalizador final de FCC podría llevar también otras partículas con el fin de, por ejemplo y sin ser limitantes, mejorar fluidización, atrapar 5 contaminantes (como por ejemplo metales, nitrógeno, Na^+), convertir fondos, atrapar SO_x .

En la composición catalítica de craqueo descrita arriba se prefiere una mezcla física de partículas separadas en la que los componentes zeolíticos se encuentran entre sí en las siguientes proporciones: La zeolita Y por lo menos en un 20 % en peso con respecto al peso total de materiales zeolíticos. La zeolita 10 ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma + ZSM-5 en un 80 % en peso máximo, estando la relación en peso entre la zeolita ZSM-5 y la zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma comprendida entre 10 y 0.

Los componentes zeolíticos que forman parte de las composiciones catalíticas de la presente invención 15 contienen Si y pueden contener además al menos un elemento T elegido dentro del grupo formado por Al, Fe, Ga, Ti y B y pueden también contener fósforo en un rango entre 0 y 8 % en peso.

En la formulación de las composiciones catalíticas de la invención para craqueo catalítico en unidades FCC, la zeolita ITQ-7 está formada en su composición por al menos un elemento T^{IV} entre los que se 20 prefieren Si y Ge, y al menos un elemento T^{III} entre los que se prefieren Al, B, Fe y Ga. A la zeolita final se le puede adicionar fósforo. En su composición inicial la relación molar entre T^{IV} y T^{III} está comprendida entre 8 y 10000 y preferentemente entre 20 y 1000. En ningún caso la cantidad de metal alcalino, si la hay, debe sobrepasar el 0.25 % en peso de Na_2O . En el caso de adicionar fósforo a la zeolita la cantidad de fósforo adicionada está entre 0 y 8 % en peso con respecto a la zeolita ITQ-7. El fósforo 25 se puede incorporar por impregnación en una solución por ejemplo acuosa de por lo menos un ácido o sal elegido entre el grupo de H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. El producto obtenido se calcina a una temperatura entre 350 y 700°C.

La zeolita ITQ-7 y los intercrecimientos de la misma se distingue claramente de cualquier otra zeolita 30 utilizada previamente en catalizadores de craqueo catalítico a través de su difractograma de rayos X que viene dado en Angew. Chem. Int Ed. 38, 1997 (1999) y en (Villaescusa, L.A., Factores directores de estructura en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro. Nuevas zeolitas. Tesis doctoral Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 1999). La zeolita ITQ-7 tiene una topología tridireccional con un sistema de poros y dimensiones diferentes a cualquier otra zeolita utilizada hasta el momento en 35 catalizadores de FCC. Es precisamente esta topología la que da lugar a comportamiento específico en catalizadores de craqueo.

Esta zeolita se sintetiza en medio Fluoruro o en medio OH^- , utilizando un agente director de estructura, como por ejemplo 1,3,3-trimethyl-6-azoniumtricyclo [3.2.1.4^{6,6}] dodecano, y formando un gel que 40 conlleva en su composición la fuente de uno o mas elementos T^{IV} y de uno o más elementos T^{III} . La zeolita sintetizada se calcina entre 300 y 700°C, de tal manera que por síntesis directa y/o por intercambio postsíntesis según métodos convencionales se obtiene la forma ácida que es la forma preferida en la composición catalítica objeto de esta patente.

45 Las formulaciones descritas son de utilidad como catalizadores de FCC.

A continuación, se muestran ejemplos que ilustran el cuerpo de esta invención.

Ejemplos

50 Ejemplo 1

Preparación de una muestra conteniendo zeolita ITQ-7 con Si y B en la red

55 Se hidrolizan 13.46 g de tetraetilortosilicato (TEOS) en 31.98 g de una disolución de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3,2,1,4] dodecano con una concentración de 0.99 moles por 1000 g de disolución. Se adicionan 0.08 g de H_3BO_3 . Se agita la mezcla y se deja evaporar. Una vez eliminado todo el etanol formado, se añade 1.34 g de HF (48.1 % en peso) y 0.20 g de cristales de zeolita tipo ITQ-7 suspendidos en 2 g de agua. Se deja evaporar hasta que la composición de la mezcla es:

60 SiO_2 : 0.01 B_2O_3 : 0.50 QOH: 0.50 HF: 3 H_2O

donde QOH es hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3,2,1,4] dodecano. El polvo resultante se in-

introduce en un autoclave de acero con una funda interna de teflón y se mantiene a 150°C en rotación (60 rpm) durante 7 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 100°C.

El sólido obtenido es B-ITQ-7 de relación Si/B = 50.

5

Ejemplo 2

Preparación de una muestra conteniendo zeolita ITQ-7 ácida con Si y Al en la red

10 La zeolita B-ITQ-7 obtenida en el ejemplo 1 se calcina en aire a 580°C durante 3 horas con el fin de eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de los poros. En un autoclave de acero con una funda interna de teflón se introduce 1.0 g de zeolita calcinada y 10 ml de una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 5% en peso, y se mantiene a 135°C durante 48 horas. Posteriormente se filtra, se lava hasta pH neutro y se seca a 100°C. El sólido obtenido es una zeolita tipo Al-ITQ-7 de relación Si/Al = 50.

15

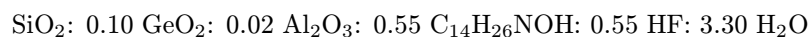
Ejemplo 3

Preparación de una muestra conteniendo zeolita ITQ-7 ácida con Si, Ge y Al en la red

20 Se disuelven 0.71 g de GeO_2 en 38.60 g de una disolución de hidróxido de 1,3,3-trimetil-6-azoniotriciclo[3.2.1.4^{6,6}] dodecano con una concentración de 1.06×10^{-3} moles/g. A continuación, se hidrolizan 14.18 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 0.61 g de isopropóxido de aluminio, dejando evaporar el alcohol formado y parte del agua. Finalmente se añade 1.56 g of HF (48.1% en agua).

25

La composición final de la mezcla es:



donde QOH es hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3,2,1,4] dodecano.

30

Tras 7 días de cristalización a 150°C en un autoclave de acero con funda interna de teflón sometido a rotación (60 rpm), se obtiene una zeolita tipo Al/Ge-ITQ-7, con un contenido en aluminio de 1.2% en peso en forma de Al_2O_3 .

35

Ejemplo 4

Preparación de un componente del catalizador de craqueo catalítico conteniendo zeolita tipo ITQ-7

40 Se preparó un catalizador mezclando zeolita tipo ITQ-7 en su forma ácida según fue descrita en el ejemplo 2, y una sílice ambas en forma de polvo y en una composición 23% y 77% en peso de zeolita tipo ITQ-7 y SiO_2 respectivamente. La mezcla bien homogeneizada, se pastilló, se machacó en mortero y se tamizó tomándose la fracción entre 0.59 y 0.84 mm en diámetro.

Ejemplo 5

45

Preparación de un componente del catalizador de craqueo catalítico conteniendo zeolita USY

50 Se preparó un catalizador mezclando una zeolita USY (celda unidad 2.432 nm, referencia CBV720 de PQ Zeolites) y sílice ambas en forma de polvo y en una composición 67% y 33% en peso de USY y SiO_2 respectivamente. La mezcla bien homogeneizada se pastilló, se machacó en un mortero y se tamizó tomándose la fracción entre 0.59 y 0.84 mm. en diámetro.

Ejemplo 6

55

Craqueo catalítico de un gasoil de vacío sobre el catalizador descrito en el ejemplo 4

El componente catalítico descrito en el ejemplo 4 se utilizó en el craqueo catalítico cuya composición se describe en Tabla 1 utilizando un reactor de lecho fijo tipo MAT descrito en (J. Catal, 165, 102 (1997)).

60

ES 2 168 208 B1

TABLA 1
Propiedades del gasoil de vacío

| | | |
|----|------------------------------------|--------|
| 5 | Densidad (15°C) g cc ⁻¹ | 0.9172 |
| | Punto de anilina (°C) | 79.2 |
| | Azufre (% en peso) | 1.65 |
| 10 | Nitrógeno (ppm) | 1261 |
| | Na (ppm) | 0.18 |
| | Cu (ppm) | < 0.1 |
| | Fe (ppm) | 0.30 |
| 15 | Ni (ppm) | 0.2 |
| | V (ppm) | 0.40 |
| | <i>ASTM D-1160 (°C)</i> | |
| | 5 % | 319 |
| 20 | 10 % | 352 |
| | 30 % | 414 |
| | 50 % | 436 |
| 25 | 70 % | 459 |
| | 90 % | 512 |
| | VABP (°C) | 435 |
| | K (UOP) | 11.82 |
| 30 | Peso molecular Medio | 407 |
| | Carbono aromático (% peso) | 22.96 |
| | Carbono nafténico (% peso) | 15.16 |
| 35 | Carbono parafínico (% peso) | 61.88 |

Las condiciones de reacción fueron 520°C, 30 segundos de tiempo de reacción, 2.20 gramos de catalizador y relaciones catalizador/alimento de 0.59, 0.73, 0.95, 1.35 y 2.38. Los gases producidos se analizaron por cromatografía gaseosa, los líquidos por destilación simulada (ASTM D-2887) y el coque fue medido por análisis (IR) del CO₂ formado durante la combustión. La conversión se define como la suma de los rendimientos a gases H₂ y C₁-C₄ coque, gasolina (235.4°C) y diésel (235.4-316.1°C). Los resultados obtenidos se dan en la tabla 2.

TABLA 2

| | | | | | | |
|----|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 45 | CAT/OIL ¹⁾ | 0,59 | 0,73 | 0,95 | 1,35 | 2,38 |
| | Conversión (%) | 28,36 | 32,48 | 36,01 | 43,61 | 55,45 |
| | Rendimientos (%) | | | | | |
| 50 | Gasolina | 12,76 | 15,49 | 17,12 | 21,01 | 25,34 |
| | Diésel | 9,45 | 9,22 | 9,28 | 9,45 | 9,37 |
| | Gases | 5,20 | 6,62 | 8,16 | 11,41 | 17,53 |
| 55 | Coque | 0,95 | 1,14 | 1,45 | 1,73 | 3,21 |

¹⁾ catalizador/alimento (g/g)

60

ES 2 168 208 B1

TABLA 2 (continuación)

| | | | | | | |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | Hidrógeno | 0,019 | 0,026 | 0,036 | 0,047 | 0,085 |
| | Metano | 0,17 | 0,21 | 0,24 | 0,34 | 0,66 |
| | Etano | 0,25 | 0,31 | 0,36 | 0,51 | 0,78 |
| | Etileno | 0,34 | 0,42 | 0,52 | 0,77 | 1,24 |
| | Propano | 0,29 | 0,35 | 0,43 | 0,60 | 0,92 |
| 10 | Propileno | 1,31 | 1,67 | 2,10 | 2,97 | 4,66 |
| | Isobutano | 0,60 | 0,74 | 0,91 | 1,27 | 2,07 |
| | n-Butano | 0,16 | 0,20 | 0,24 | 0,33 | 0,49 |
| | t2-buteno | 0,38 | 0,50 | 0,63 | 0,89 | 1,33 |
| 15 | 1 -Buteno | 0,42 | 0,55 | 0,68 | 0,93 | 1,36 |
| | Isobuteno | 0,94 | 1,22 | 1,49 | 2,02 | 2,84 |
| | c2-Buteno | 0,31 | 0,41 | 0,52 | 0,74 | 1,10 |
| 20 | Propileno/Propano | 4,58 | 4,71 | 4,91 | 4,98 | 5,05 |
| | Butenos/butanos | 2,70 | 2,85 | 2,88 | 2,85 | 2,59 |
| | Isobuteno/Isobutano | 1,57 | 1,66 | 1,64 | 1,59 | 1,38 |
| 25 | Olefinas C ₃ -C ₄ / Saturados C ₃ -C ₄ | 3,22 | 3,36 | 3,43 | 3,43 | 3,24 |

Ejemplo 7

Craqueo catalítico de un gasoil de vacío sobre el componente descrito en ejemplo 5

30 El componente catalítico descrito en el ejemplo 5, se utilizó en el craqueo catalítico de un gasoil de vacío cuya composición se describe en Tabla 1 siguiendo la misma metodología empleada en el ejemplo 6 con 1.5 gramos de catalizador y relaciones cat/oil de 0.40, 0.53, 0.80, 1.33 y 2.13. Análisis de PIONA se obtuvo para alguno de los experimentos realizados los resultados obtenidos se dan en la tabla 3.

35 TABLA 3

| | | | | | | |
|----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | CAT/OIL | 0,40 | 0,53 | 0,80 | 1,33 | 2,13 |
| | Conversión | 49,23 | 60,84 | 68,39 | 76,60 | 81,63 |
| 40 | Rendimientos (%) | | | | | |
| | Gasolina | 23,62 | 29,85 | 31,74 | 32,15 | 30,05 |
| | Diésel | 13,15 | 12,95 | 10,82 | 8,53 | 7,24 |
| | Gases | 10,30 | 15,19 | 21,64 | 29,22 | 34,60 |
| 45 | Coque | 2,16 | 2,84 | 4,18 | 6,71 | 9,74 |
| | Hidrógeno | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,14 | 0,20 |
| | Metano | 0,37 | 0,50 | 0,80 | 1,29 | 1,87 |
| 50 | Etano | 0,42 | 0,58 | 0,96 | 1,54 | 2,19 |
| | Etileno | 0,65 | 0,93 | 1,41 | 1,95 | 2,38 |
| | Propano | 1,83 | 2,63 | 4,16 | 6,69 | 9,27 |
| | Propileno | 1,51 | 2,31 | 3,13 | 3,56 | 3,69 |
| 55 | Isobutano | 2,99 | 4,44 | 6,08 | 7,78 | 8,25 |
| | n-Butano | 1,03 | 1,50 | 2,22 | 3,18 | 3,81 |
| | t2-buteno | 0,37 | 0,59 | 0,73 | 0,80 | 0,74 |
| | 1-Buteno | 0,40 | 0,62 | 0,75 | 0,80 | 0,73 |
| 60 | Isobuteno | 0,38 | 0,57 | 0,72 | 0,85 | 0,88 |
| | c2-Buteno | 0,30 | 0,47 | 0,60 | 0,64 | 0,58 |

ES 2 168 208 B1

TABLA 3 (continuación)

| | | | | | | |
|----|---|------|------|------|------|------|
| 5 | Propileno/Propano | 0,82 | 0,88 | 0,75 | 0,53 | 0,40 |
| | Butenos/butanos | 0,36 | 0,38 | 0,34 | 0,28 | 0,24 |
| | isobuteno/Isobutano | 0,13 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,11 |
| 10 | Olefinas C ₃ -C ₄ / Saturados C ₃ -C ₄ | 0,51 | 0,53 | 0,48 | 0,38 | 0,31 |
| | PIONA ¹⁾ | | | | | |
| | Aromáticos (%) | | | 60,7 | 73,5 | |
| | Isoparafinas (%) | | | 18,4 | 11,4 | |
| 15 | Naftenos (%) | | | 8,5 | 6,0 | |
| | Olefinas (%) | | | 7,6 | 4,8 | |
| | Parafinas (%) | | | 4,9 | 4,4 | |
| 20 | RON ²⁾ | | | 90,4 | 91,0 | |

¹⁾ PIONA: porcentaje de Parafinas, Isoparafinas, Olefinas y Aromáticos

²⁾ RON: Índice de Octano "Research".

Tanto la composición (PIONA) como la calidad (RON) se determinaron por cromatografía gaseosa empleando el programa informático de "Análisis detallado de hidrocarburos" suministrado por VARIAN.

Ejemplo 8

Craqueo catalítico de un gasoil de vacío sobre los componentes descritos en los ejemplos 5 y 6

Los componentes catalíticos descritos en los ejemplos 5 y 6 se utilizaron en el craqueo catalítico de un gasoil de vacío cuyas características se dan en la tabla 1. Los catalizadores se dispusieron en dos lechos separados dentro del reactor tal y como se describe en Journal of Catalysis 1997, 165 (1), p. 102. En la zona superior se colocaron 1.5 gramos de catalizador del ejemplo 6 y en la zona inferior 1.14 g de catalizador del ejemplo 5.

Las condiciones de reacción empleadas fueron las mismas que las del ejemplo 6, siendo las cantidades de gasoil alimentado 3.76, 3.07, 2.35, 1.65 y 0.94 gramos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

| | | | | | | |
|----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 45 | CAT/OIL | 0,76 | 0,93 | 1,21 | 1,72 | 3,02 |
| | Conversión (%) | 56,88 | 71,99 | 82,16 | 87,02 | 92,90 |
| | Rendimientos (%) | | | | | |
| 50 | Gasolina | 27,02 | 35,86 | 40,33 | 42,82 | 40,71 |
| | Diésel | 13,74 | 14,75 | 14,59 | 12,65 | 8,23 |
| | Gases | 14,11 | 19,12 | 24,35 | 27,65 | 36,54 |
| 55 | Coque | 2,01 | 2,26 | 2,89 | 3,90 | 7,42 |

60

ES 2 168 208 B1

TABLA 4 (continuación)

| | | | | | | |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | Hidrógeno | 0,039 | 0,049 | 0,066 | 0,070 | 0,130 |
| | Metano | 0,37 | 0,45 | 0,62 | 0,73 | 1,31 |
| | Etano | 0,39 | 0,49 | 0,68 | 0,82 | 1,47 |
| | Etileno | 0,72 | 0,95 | 1,31 | 1,52 | 2,55 |
| 10 | Propano | 1,89 | 2,42 | 3,43 | 4,11 | 6,34 |
| | Propileno | 2,54 | 3,48 | 4,26 | 4,84 | 5,68 |
| | Isobutano | 3,94 | 5,40 | 7,07 | 8,00 | 11,05 |
| | n-Butano | 1,19 | 1,61 | 2,25 | 2,73 | 3,80 |
| 15 | t2-buteno | 0,62 | 0,90 | 1,05 | 1,16 | 1,03 |
| | 1-Buteno | 0,68 | 0,99 | 1,14 | 1,23 | 1,03 |
| | Isobuteno | 1,21 | 1,61 | 1,57 | 1,47 | 1,30 |
| | c2-Buteno | 0,52 | 0,77 | 0,91 | 0,98 | 0,85 |
| 20 | Propileno/Propano | 1,34 | 1,44 | 1,24 | 1,18 | 0,90 |
| | Butenos/butanos | 0,59 | 0,61 | 0,50 | 0,45 | 0,28 |
| | Isobuteno/Isobutano | 0,31 | 0,30 | 0,22 | 0,18 | 0,12 |
| 25 | Olefinas C ₃ -C ₄ / Saturados C ₃ -C ₄ | 0,79 | 0,82 | 0,70 | 0,65 | 0,47 |
| | PIONA | | | | | |
| | Aromáticos (%) | | 45,8 | 52,8 | | |
| 30 | Isoparafinas (%) | | 26,2 | 23,8 | | |
| | Naftenos (%) | | 11,4 | 9,8 | | |
| | Olefinas (%) | | 11,5 | 8,7 | | |
| | Parafinas (%) | | 5,1 | 4,9 | | |
| 35 | RON | | 90,44 | 90,25 | | |

Ejemplo 9

40 *Preparación de una composición para craqueo catalítico conteniendo zeolita USY y una zeolita tipo ITQ-7 en la misma partícula*

Se preparó un catalizador mezclando 1.8 gramos de zeolita USY, 0.36 gramos de zeolita tipo ITQ-7 y 2.1 gramos de SiO₂ y homogeneizando la mezcla en polvo. Esta se pastilló, se machacó en mortero y se tamizó tomándose la fracción 0.59-0.84 mm.

45

Ejemplo 10

50 *Craqueo catalítico de un gasoil de vacío sobre el catalizador conteniendo zeolita tipo ITQ-7 y USY en la misma partícula descrito en el ejemplo 9*

El catalizador descrito en el ejemplo 9 se utilizó en el craqueo catalítico de un gasoil de vacío (tabla 1) siguiendo la metodología empleada en el ejemplo 6 disponiendo 2.84 gramos de catalizador y relaciones cat/oil de 0.76, 0.93, 1.21, 1.72 y 3.02. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

55

60

ES 2 168 208 B1

TABLA 5

| | | | | | | |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | CAT/OIL | 0,76 | 0,93 | 1,21 | 1,72 | 3,02 |
| | Conversión (%) | 61,19 | 76,47 | 82,39 | 87,30 | 90,62 |
| | Rendimientos (%) | | | | | |
| | Gasolina | 33,26 | 42,09 | 43,43 | 43,41 | 37,60 |
| 10 | Diésel | 11,25 | 11,83 | 9,96 | 8,79 | 4,62 |
| | Gases | 14,44 | 20,15 | 25,72 | 30,97 | 40,94 |
| | Coque | 2,24 | 2,40 | 3,27 | 4,13 | 7,46 |
| | Hidrógeno | 0,041 | 0,051 | 0,072 | 0,103 | 0,192 |
| 15 | Metano | 0,39 | 0,50 | 0,69 | 1,01 | 1,70 |
| | Etano | 0,43 | 0,56 | 0,79 | 1,17 | 1,95 |
| | Etileno | 0,79 | 1,03 | 1,39 | 1,86 | 2,68 |
| | Propano | 1,98 | 2,62 | 3,65 | 5,25 | 8,95 |
| 20 | Propileno | 2,50 | 3,57 | 4,31 | 4,59 | 4,96 |
| | Isobutano | 4,50 | 6,28 | 8,15 | 9,82 | 12,89 |
| | n-Butano | 1,28 | 1,75 | 2,40 | 3,19 | 4,65 |
| 25 | t2-buteno | 0,61 | 0,93 | 1,09 | 1,03 | 0,76 |
| | 1-Buteno | 0,66 | 1,01 | 1,16 | 1,07 | 0,73 |
| | Isobuteno | 0,76 | 1,05 | 1,08 | 1,02 | 0,85 |
| | c2-Buteno | 0,50 | 0,79 | 0,92 | 0,85 | 0,63 |
| 30 | Propileno/Propano | 1,26 | 1,37 | 1,18 | 0,87 | 0,55 |
| | Butenos/butanos | 0,44 | 0,47 | 0,40 | 0,31 | 0,17 |
| | isobuteno/Isobutano | 0,17 | 0,17 | 0,13 | 0,10 | 0,07 |
| 35 | Olefinas C ₃ -C ₄ / Saturados C ₃ -C ₄ | 0,65 | 0,69 | 0,60 | 0,47 | 0,30 |

Ejemplo 11

40 *Craqueo catalítico de un gasoil de vacío sobre los componentes descritos en los ejemplos 5 y 6 tratados con vapor*

Los componentes catalíticos descritos en los ejemplos 5 y 6 fueron tratados hidrotérmicamente en una atmósfera 100% vapor de agua a 750°C durante cinco horas y se utilizaron en el craqueo catalítico de un gasoil de vacío siguiendo la misma metodología descrita en el ejemplo 8.

Los resultados se muestran en la tabla 6.

TABLA 6

| | | | | | | |
|----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50 | CAT/OIL | 0,76 | 0,93 | 1,21 | 1,72 | 3,02 |
| | Conversión (%) | 19,71 | 23,42 | 27,96 | 34,15 | 48,18 |
| | Rendimientos (%) | | | | | |
| | Gasolina | 7,97 | 9,89 | 12,66 | 16,47 | 24,32 |
| 55 | Diésel | 9,44 | 10,36 | 10,94 | 11,92 | 13,27 |
| | Gases | 1,78 | 2,51 | 3,63 | 5,05 | 9,32 |
| 60 | Coque | 0,51 | 0,65 | 0,74 | 0,70 | 1,27 |

ES 2 168 208 B1

TABLA 6 (continuación)

| | | | | | | |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | Hidrógeno | 0,008 | 0,011 | 0,017 | 0,024 | 0,044 |
| | Metano | 0,13 | 0,17 | 0,21 | 0,26 | 0,42 |
| | Etano | 0,20 | 0,27 | 0,36 | 0,46 | 0,75 |
| | Etileno | 0,23 | 0,31 | 0,37 | 0,54 | 0,90 |
| | Propano | 0,19 | 0,26 | 0,37 | 0,48 | 0,81 |
| 10 | Propileno | 0,43 | 0,61 | 0,88 | 1,23 | 2,29 |
| | Isobutano | 0,07 | 0,10 | 0,15 | 0,24 | 0,54 |
| | n-Butano | 0,08 | 0,12 | 0,19 | 0,25 | 0,46 |
| | t2-buteno | 0,09 | 0,13 | 0,21 | 0,32 | 0,66 |
| 15 | 1-Buteno | 0,12 | 0,18 | 0,28 | 0,39 | 0,74 |
| | Isobuteno | 0,17 | 0,25 | 0,40 | 0,59 | 1,17 |
| | c2-Buteno | 0,07 | 0,10 | 0,17 | 0,26 | 0,54 |
| 20 | Propileno/Propano | 2,29 | 2,33 | 2,35 | 2,54 | 2,81 |
| | Butenos/butanos | 2,93 | 3,11 | 3,20 | 3,13 | 3,11 |
| | isobuteno/Isobutano | 2,47 | 2,56 | 2,70 | 2,43 | 2,18 |
| 25 | Olefinas C ₃ -C ₄ / Saturados C ₃ -C ₄ | 2,57 | 2,68 | 2,76 | 2,84 | 2,98 |
| | PIONA | | | | | |
| | Aromáticos (%) | | | | | 44,30 |
| 30 | Isoparafinas (%) | | | | | 15,52 |
| | Naftenos (%) | | | | | 13,23 |
| | Olefinas (%) | | | | | 18,30 |
| | Parafinas (%) | | | | | 8,66 |
| 35 | | | | | | |
| 40 | | | | | | |
| 45 | | | | | | |
| 50 | | | | | | |
| 55 | | | | | | |
| 60 | | | | | | |

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica para craqueo catalítico **caracterizada** porque comprende
 - 5 - al menos un primer componente zeolítico que contiene aluminio en su estructura seleccionado entre zeolita ITQ-7, intercrecimientos de la misma y mezcla de ambos,
 - al menos un segundo componente zeolítico distinto de ITQ-7 y/o de sus intercrecimientos y
 - 10 - al menos una matriz.
2. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 1, en la que los componentes zeolíticos están presentes en una misma partícula.
3. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 1, en la que los componentes zeolíticos están presentes en una mezcla de partículas separadas.
 4. Una composición catalítica según la reivindicación 1 en la que la matriz comprende por lo menos un aglomerante o binder seleccionado entre sílice, sílice-alúmina, alúmina, P₂O₅ y mezclas de éstos.
 - 20 5. Una composición catalítica según la reivindicación 4 en la que el aglomerante o binder se encuentra entre 5-20 % en peso del total del catalizador.
 6. Una composición catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la matriz comprende al menos un aditivo tipo arcilla.
 - 25 7. Una composición catalítica según la reivindicación 6 en la que el aditivo tipo arcilla se encuentra presente entre 0-60 % en peso, con respecto al total de catalizadores.
 8. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 2, en la que el catalizador contiene un segundo componente zeolítico del tipo faujasita en cantidades entre 2 y 60 % en peso, estando la cantidad de ITQ-7 y/o de zeolita con intercrecimientos de ITQ-7 comprendida entre 2 y 60 % en peso.
 - 30 9. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 8, en la que la zeolita faujasita es una zeolita tipo Y ultraestable.
 - 35 10. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 8 en la que la zeolita tipo faujasita es una zeolita tipo ultraestable parcialmente intercambiada con tierras raras RE USY.
 - 40 11. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 8 en la que la zeolita tipo faujasita corresponde a la forma intercambiada por tierras raras calcinada (CREY).
 12. Una composición catalítica según la reivindicación 3, en la que los componentes zeolíticos son al menos:
 - 45 - zeolita ITQ-7 y/o zeolita con intercrecimientos de ITQ-7 en una matriz, y
 - faujasita.
 - 50 13. Una composición catalítica según la reivindicación 12 en la que existen además otras partículas que no contienen zeolita.
 14. Una composición catalítica según la reivindicación 12 en la que la mezcla física está formada por:
 - 55 - 2-30 % en peso de partículas conteniendo zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma en la que la partícula está formada por 10-70 % en peso de zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma en una matriz estabilizada con fósforo,
 - 70-98 % en peso de un catalizador convencional de craqueo catalítico basado en zeolita tipo faujasita y en la que los porcentajes se indican sobre la suma de componentes zeolíticos.
 - 60
 15. Una composición catalítica para el craqueo catalítico según la reivindicación 12 en la que la zeolita tipo faujasita está seleccionada entre zeolita HY, zeolita Y ultraestable (USY), zeolita Y intercambiada

ES 2 168 208 B1

totalmente con tierras raras (REY) o con tierras raras y H^+ (HREY), zeolita USY intercambiada parcialmente con tierras raras (REUSY), o zeolita tipo Y intercambiada con tierras raras y calcinada (CREY).

5 16. Una composición catalítica según la reivindicación 3 en la que los componentes zeolíticos son al menos:

- zeolita ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma en una matriz
- zeolita ZSM-5 en una matriz
- 10 - un catalizador de craqueo catalítico basado en faujasita.

17. Una composición catalítica según la reivindicación 16 que comprende además partículas que no contienen zeolita.

15 18. Una composición catalítica según reivindicación 16 en la que la mezcla física está formada, sobre la base de los componentes zeolíticos, por las siguientes proporciones: por lo menos 20 % en peso de la zeolita Y, 80 % en peso máximo de zeolitas ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma + ZSM-5, y una relación en peso zeolita ZSM-5/Zeolita ITQ-7 que puede variar entre 10 y 0.

20 19. Una composición catalítica según la reivindicación 1, en la que los componentes zeolíticos contienen Si y al menos un elemento T elegido dentro del grupo formado por Al, Fe, Ga, Ti y B y pueden también contener fósforo en un rango entre 0 y 8 % en peso.

25 20. Uso de composición catalíticas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC).

21. Uso de composiciones catalíticas según la reivindicación 19 en un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC).

30

35

40

45

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 168 208
② N.º solicitud: 200000789
③ Fecha de presentación de la solicitud: 24.03.2000
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: B01J 29/06, C10G 11/05

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | EP 350331 A (ENGELHARD CORPORATION) 10.01.1990, todo el documento. | 1-21 |
| A | ES 2023835 B (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 16.02.1992, todo el documento. | 1-21 |
| A | EP 186446 A (MOBIL OIL CORPORATION) 02.07.1986, todo el documento. | 1-21 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

26.04.2002

Examinador

N. Vera Gutiérrez

Página

1/1