

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
27 de Septiembre de 2001 (27.09.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 01/70905 A2

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **C10G** Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Calle Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES01/00117
- (22) Fecha de presentación internacional:
23 de Marzo de 2001 (23.03.2001)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P 200000789 24 de Marzo de 2000 (24.03.2000) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]**; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA [ES/ES]**; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]**; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Calle Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). **DIAZ CABAÑAS, María José [ES/ES]**; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Calle Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). **MARTINEZ TRIGUERO, Joaquín [ES/ES]**; Instituto de
- (74) Mandatario: **OJEDA GARCIA, Pedro**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Calle Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:**
— sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe
- Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: CATALYTIC CRACKING MATERIALS BASED ON ZEOLITES ITQ-7 AND THEIR USE IN HYDROCARBON CRACKING PROCESSES

(54) Título: MATERIALES CATALÍTICOS DE CRAQUEO BASADOS EN ZEOLITAS ITQ-7 Y SU USO EN PROCESOS EN CRAQUEO DE HIDROCARBUROS

(57) Abstract: The invention concerns catalytic compositions for the cracking of hydrocarbons, containing at least two zeolitic components. At least one first zeolitic component containing aluminum in its structure is selected from amongst zeolites ITQ-7, intergrowths of zeolites ITQ-7, zeolites ITQ-7 interchanged with rare earths and combinations thereof. These compositions are useful as catalysts for cracking in FCC units and make it possible to efficiently obtain C₃ and C₄ olefins and high gasoline yields. The invention also concerns the use of a zeolitic material containing aluminum in its structure and selected from amongst zeolites ITQ-7, intergrowths of zeolites ITQ-7, zeolites ITQ-7 interchanged with rare earths, intergrowths of zeolites ITQ-7 interchanged with rare earths and combinations thereof as catalytic material in hydrocarbon cracking processes.

(57) Resumen: Se describen composiciones catalíticas para craqueo de hidrocarburos que contienen al menos dos componentes zeolíticos de las que al menos un primer componente zeolítico que contiene aluminio en su estructura esta seleccionado entre zeolitas ITQ-7, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7, zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, y combinaciones de los mismos. Estas composiciones son de utilidad como catalizadores para craqueo en unidades de FCC y permite obtener de manera eficaz olefinas C₃ y C₄ y elevados rendimientos de gasolina. También se describe el uso de un material zeolítico que contiene aluminio en su estructura y seleccionado entre zeolitas ITQ-7, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7, zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, y combinaciones de los mismos, como material catalítico en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos.



WO 01/70905 A2

MATERIALES CATALÍTICOS DE CRAQUEO BASADOS EN ZEOLITAS
ITQ-7 Y SU USO EN PROCESOS EN CRAQUEO DE HIDROCARBUROS
CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención pertenece al campo de los
5 catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos y más
particularmente al sector de los catalizadores zeolíticos.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCIÓN

Debido a la eliminación del plomo tetraetilo en las
gasolinas, así como la posible eliminación en un futuro
10 del metil tert butil eter (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)
15 representa, por termino 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
20 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 perdida de
25 gasolina. Mejores resultados se obtienen utilizando nuevas
composiciones de catalizadores que conlleven la
utilización de mezclas de zeolitas. Así, en la
bibliografía de patentes (véanse por ejemplo las Patentes
estadounidenses 3758403, 3894931, 3894933, 4309279,
30 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 que se produce un aumento en el octanaje de la gasolina de FCC cuando se utiliza 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 son también de gran interés desde el punto de vista comercial [véase por ejemplo Patentes estadounidenses 3758403, 3769202; 3894931; 3894933; 3894934; 3926782; 4309280; 4309279; 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 Pat 5314612; EP 489324; US Pat 474292; US Pat 4137152; EP 350331; FR 2661621.

La presente invención tiene por objeto superar los inconvenientes anteriormente mencionados de los materiales catalíticos del estado de la técnica mediante materiales zeolíticos basados en una nueva zeolita denominada ITQ-7 (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)) en composiciones adecuadas para FCC, y el uso de dichas materiales en el craqueo catalítico. La topología de poros de la zeolita ITQ-7 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.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere, por una parte, a una composición catalítica para craqueo de hidrocarburos que contiene al menos dos componentes zeolíticos de las que al menos un primer componente zeolítico que contiene aluminio en su estructura está seleccionado entre zeolitas ITQ-7, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7, zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con la invención, el primer componente puede estar presente en una proporción entre 2 y 40% sobre un peso total de componentes zeolíticos presentes en la

composición, en forma de partículas y/o englobado en una matriz, sólo o en combinación con otros componentes.

En una realización de la composición de la invención, los componentes zeolíticos comprenden, además del primer componente zeolítico, al menos un segundo componente zeolítico seleccionado entre zeolitas faujasita, zeolitas faujasita al menos parcialmente intercambiadas con tierras raras, catalizadores de craqueo basados en faujasita y combinaciones de los mismos, en cuyo caso la composición puede comprender, con respecto al peso total de los componentes zeolíticos, 2-40% en peso del primer componente zeolítico, y 2-98% en peso del segundo componente zeolítico. En este caso, el primer componente zeolítico puede estar englobado en una matriz estabilizada con fósforo en la que el peso del primer componente zeolítico referido a la suma de los pesos del primer componentes zeolítico y de la matriz, está comprendido entre el 10 y el 70% en peso.

En otra realización de la invención, la composición comprende una mezcla de partículas de componentes zeolíticos que incluye

partículas del primer componente en una matriz,
partículas del segundo componente, y
partículas de zeolita ZSM-5 en una matriz.

Esta mezcla de partículas de componentes zeolíticos comprende preferentemente un máximo del 80% en peso de partículas correspondientes al primer componente en la matriz y zeolita ZSM-5 en una relación en peso zeolita ZSM-5/primer componente ≤ 10 , y al menos 20% del segundo componente.

La composición puede comprender además al menos un

aglomerante seleccionado entre sílice, sílice-alúmina, alúmina, P_2O_5 , y combinaciones de los mismos y, opcionalmente, además un aditivo convencional de craqueo catalítico. En este caso, el aglomerante puede estar
5 presente en un 5 a un 20% en peso referido al peso total de la matriz, y el aditivo convencional puede estar presente en un 0 a un 60% en peso referido al total de la composición.

De acuerdo con la invención, los componentes
10 zeolíticos contienen Si y pueden contener además al menos un elemento T elegido entre el grupo formado por Fe, Ga, Ti y B, y opcionalmente además un máximo del 8% en peso de fósforo.

El segundo componente es preferentemente una zeolita
15 faujasita seleccionada entre zeolitas Y de tipo ultraestable, zeolitas faujasita intercambiadas seleccionadas entre zeolitas de tipo ultraestable parcialmente intercambiadas con tierras raras (REUSY), zeolitas de tipo ultraestable parcialmente intercambiadas
20 con tierras raras y calcinadas (CREY).

El tamaño de las partículas de la composición puede estar comprendido entre 1 y 1000 micrómetros o entre 100 y 200 micrómetros.

Por otra parte, la invención también se refiere al
25 uso de composiciones con las características más arriba descritas como material catalítico en procesos de craqueo catalítico fluido.

La invención se refiere además al uso de un material
30 zeolítico que contiene aluminio en su estructura y seleccionado entre zeolitas ITQ-7, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7, zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras

raras, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, y combinaciones de los mismos, como material catalítico en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos.

5 También en este caso, el material zeolítico puede estar contenido en partículas que engloban al menos el material zeolítico en una matriz. En este caso, el material zeolítico puede estar constituido en un 10 a un 70% en peso junto con una matriz estabilizada con fósforo, 10 y la matriz puede comprender además partículas de al menos un aglomerante seleccionado entre sílice, sílice-alúmina, alúmina, P_2O_5 , y combinaciones de los mismos y, opcionalmente, además un aditivo convencional de craqueo catalítico. Preferentemente, el aglomerante está presente 15 en un 5 a un 20% en peso referido al peso total de la matriz, y en el que el aditivo convencional está presente en un 0 a un 60% en peso referido al peso total de todos los componentes.

Al igual que el primer componente zeolítico más 20 arriba descrito, el material zeolítico contiene Si y puede contener además al menos un elemento T elegido entre el grupo formado por Fe, Ga, Ti y B, y opcionalmente, además un máximo del 8% en peso de fósforo, y puede tener un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 1000 micrómetros 25 o entre 100 y 200 micrómetros.

De acuerdo con lo que se desprende de lo anterior, las composiciones según la invención pueden conformarse de diversas maneras.

Así, en un primer tipo de la composición catalítica, 30 ésta contiene en una misma partícula al menos dos componentes catalíticos formados por, por ejemplo por

zeolita faujasita Y como segundo componente zeolítico e ITQ-7, como primer componente zeolítico. Para conformar tal partícula se utiliza una matriz que contiene, preferentemente un agente aglomerante o binder tal como

5 sílice, alúmina, sílice-alúmina, P_2O_5 y mezclas de éstos. La partícula final del catalizador puede llevar también aditivos convencionales de craqueo catalítico como son las arcillas. En la formulación deseada con este tipo de composición catalítica para craqueo catalítico en unidades

10 FCC, la zeolita ITQ-7 está formada en su composición por al menos un elemento T^{IV} entre los que se 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

15 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, de haberla, 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

20 y 8% en peso con respecto a la zeolita ITQ-7. El fósforo 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 , $(NH_4)_3 PO_4$, $(NH_4)_2 HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$. El producto obtenido se calcina a una temperatura entre

25 350 y 700° C.

La cantidad de zeolita ITQ-7 y/o de los intercrecimientos de la misma preferida en esta composición catalítica puede encontrarse entre 2 y 40% en peso, estando la cantidad de zeolita faujasita Y

30 comprendida entre 2 y 98% en peso, estando en este caso el resto de la partícula formado por la matriz en la que el

binder se encuentra entre 5-20% en peso, y el aditivo tipo arcilla se encuentra entre 0-60% en peso con respecto al catalizador total.

La zeolita ITQ-7 y los intercrecimientos de la misma se distinguen claramente de cualquier otra zeolita 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 catalizadores de FCC. Es precisamente esta topología la que da lugar a comportamiento específico en catalizadores de craqueo.

Esta zeolita puede sintetizarse en medio fluoruro o en medio OH^- , utilizando un agente director de estructura, como por ejemplo 1,3,3-trimetil-6-azoniumtricyclo [3.2.1.4^{6,6}] dodecano, y formando un gel que 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 ésta patente.

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 partícula. Cuando se prepara un catalizador de FCC, puede prepararse y atomizarse una
5 suspensión para así 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 HY, USY, REY,
10 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.

Otro tipo de composición catalítica para el craqueo
15 catalítico basada en la utilización de ITQ-7, y/o intercrecimientos de la misma 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 incorpora de forma
20 separada en una matriz siguiendo una metodología análoga a la descrita anteriormente, desde el punto de vista de la incorporación con un aglomerante o binder y un aditivo coadyuvante tipo arcilla. Así pues la mezcla final del catalizador está formada por una mezcla de al menos dos
25 tipos de partículas, en la que en un tipo de partículas está formado por ITQ-7 y/o intercrecimientos de la misma en una matriz, otro tipo de partículas está formado por un catalizador de FCC en el que existe zeolita faujasita Y en cualquiera de las distintas formas de faujasita Y antes
30 descritas. Además, incluso puede prepararse un tercer tipo de partículas en las que una tercera zeolita, en la que se

prefiere la ZSM-5, de forma análoga a la anteriormente descrita con respecto a los dos primeros tipos de partículas. Lógicamente y como es conocido, un catalizador final de FCC puede llevar también otras partículas con el fin de, por ejemplo, mejorar la fluidización, atrapar contaminantes (como por ejemplo metales, nitrógeno, Na⁺), convertir fondos, atrapar SOx.

En la composición catalítica de craqueo más arriba descrita 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 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.

Las composiciones antes descritas son de utilidad como catalizadores para craqueo en unidades de FCC y permite obtener de manera eficaz olefinas C₃ y C₄ y elevados rendimientos de gasolina.

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

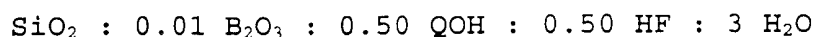
A continuación, se describen unos ejemplos que ilustran realizaciones de la invención.

25 EJEMPLO 1.

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

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:



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

El polvo resultante se introduce en un autoclave de acero con una funda interna de teflón y se mantiene a $150^\circ C$ en rotación (60 rpm) durante 7 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a $100^\circ C$. El sólido obtenido es B-ITQ-7 de relación Si/B = 50.

15

EJEMPLO 2.

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

La zeolita B-ITQ-7 obtenida en el ejemplo 1 se calcina en aire a $580^\circ C$ 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 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 5 % en peso, y se mantiene a $135^\circ C$ durante 48 horas. Posteriormente se filtra, se lava hasta pH neutro y se seca a $100^\circ C$. El sólido obtenido es una zeolita tipo Al-ITQ-7 de relación Si/Al = 50.

30

EJEMPLO 3.

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

Se disuelven 0.71 g de GeO_2 en 38.60 g de una
disolución de hidróxido de 1,3,3-trimetil-6-azoniotriciclo
5 [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 de HF (48.1% en agua). La
10 composición final de la mezcla es:

SiO_2 : 0.10 GeO_2 : 0.02 Al_2O_3 : 0.55 $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NOH}$: 0.55 HF :
3.30 H_2O

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

15 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 .

20 EJEMPLO 4.

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

Se preparó un catalizador mezclando zeolita tipo ITQ-
7 en su forma ácida según fue descrita en el ejemplo 2, y
25 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.

30

EJEMPLO 5.

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

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 SiO₂ 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.

10

EJEMPLO 6.

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)).

15

Tabla 1. Propiedades del gasoil de vacío

Densidad (15°C) g cc ⁻¹	0.9172
Punto de anilina (°C)	79.2
Azufre (% en peso)	1.65
Nitrógeno (ppm)	1261
Na (ppm)	0.18
Cu (ppm)	< 0.1
Fe (ppm)	0.30
Ni (ppm)	0.2
V (ppm)	0.40
ASTM D-1160 (°C)	
5%	319
10%	352
30%	414
50%	436
70%	459
90%	512
VABP (°C)	435
K (UOP)	11.82
Peso molecular Medio	407
Carbono aromático (% peso)	22.96
Carbono nafténico (% peso)	15.16
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 diesel (235.4-316.1°C). Los resultados obtenidos se dan en la tabla 2.

Tabla 2.

CAT/OIL	0,59	0,73	0,95	1,35	2,38
Conversión (%)	28,36	32,48	36,01	43,61	55,45
Rendimientos (%)					
Gasolina	12,76	15,49	17,12	21,01	25,34
Diesel	9,45	9,22	9,28	9,45	9,37
Gases	5,20	6,62	8,16	11,41	17,53
Coque	0,95	1,14	1,45	1,73	3,21
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
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
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
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
Olefinas C3-C4 /Saturados C3-C4	3,22	3,36	3,43	3,43	3,24

EJEMPLO 7.

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

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
10 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.

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
Rendimientos (%)					
Gasolina	23,62	29,85	31,74	32,15	30,05
Diesel	13,15	12,95	10,82	8,53	7,24
Gases	10,30	15,19	21,64	29,22	34,60
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
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
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
Isobuteno	0,38	0,57	0,72	0,85	0,88
C2-Buteno	0,30	0,47	0,60	0,64	0,58
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
Olefinas C3-C4 /Saturados C3-C4	0,51	0,53	0,48	0,38	0,31
PIONA					
Aromáticos (%)			60,7	73,5	
Isoparafinas (%)			18,4	11,4	
Naftenos (%)			8,5	6,0	
Olefinas (%)			7,6	4,8	
Parafinas (%)			4,9	4,4	
RON			90,4	91,0	

EJEMPLO 8.

5 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
5 zona inferior 1.14g 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.

CAT/OIL	0,76	0,93	1,21	1,72	3,02
Conversión (%)	56,88	71,99	82,16	87,02	92,90
Rendimientos (%)					
Gasolina	27,02	35,86	40,33	42,82	40,71
Diesel	13,74	14,75	14,59	12,65	8,23
Gases	14,11	19,12	24,35	27,65	36,54
Coque	2,01	2,26	2,89	3,90	7,42
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
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
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
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
Olefinas C3-C4 /Saturados C3-C4	0,79	0,82	0,70	0,65	0,47
PIONA					
Aromáticos (%)		45,8	52,8		
Isoparafinas (%)		26,2	23,8		
Naftenos (%)		11,4	9,8		
Olefinas (%)		11,5	8,7		
Parafinas (%)		5,1	4,9		
RON		90,44	90,25		

EJEMPLO 9.

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

5 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.

10

EJEMPLO 10

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.

15 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
20 obtenidos se muestran en la tabla 5.

TABLA 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
Diesel	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
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
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
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
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
Olefinas C3-C4 /Saturados C3-C4	0,65	0,69	0,60	0,47	0,30

EJEMPLO 11

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

10 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.

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
Diesel	9,44	10,36	10,94	11,92	13,27
Gases	1,78	2,51	3,63	5,05	9,32
Coque	0,51	0,65	0,74	0,70	1,27
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
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
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
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
Olefinas C3-C4 /Saturados C3-C4	2,57	2,68	2,76	2,84	2,98
PIONA					
Aromáticos (%)					44,30
Isoparafinas (%)					15,52
Naftenos (%)					13,23
Olefinas (%)					18,30
Parafinas (%)					8,66

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica para craqueo de hidrocarburos que contiene al menos dos componentes zeolíticos de las que al menos un primer componente
5 zeolítico que contiene aluminio en su estructura está seleccionado entre zeolitas ITQ-7, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7, zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, y combinaciones de los mismos.
- 10 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el primer componente zeolítico está presente en una proporción entre 2 y 40% sobre un peso total de componentes zeolíticos presentes en la composición.
- 15 3. Una composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende partículas que contienen al menos el primer componente zeolítico englobado en una matriz.
- 20 4. Una composición según la reivindicación 1 o 2, en la que al menos parte de los componentes zeolíticos de la composición está formada por partículas que comprenden al menos el primer componente zeolítico.
- 25 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos una parte de cada uno de los componentes zeolíticos está presente en partículas que comprenden un sólo componente zeolítico.

6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los componentes zeolíticos comprenden, además del primer componente zeolítico, al menos un segundo componente zeolítico
5 seleccionado entre zeolitas faujasita, zeolitas faujasita al menos parcialmente intercambiadas con tierras raras, catalizadores de craqueo basados en faujasita y combinaciones de los mismos.
- 10 7. Una composición según la reivindicación 6, que comprende, con respecto al peso total de los componentes zeolíticos,
2-40% en peso del primer componente zeolítico,
2-98% en peso del segundo componente zeolítico.
- 15 8. Una composición según la reivindicación 6 o 7, en la que el primer componente zeolítico está englobado en una matriz estabilizada con fósforo en la que el peso del primer componente zeolítico referido a la suma de los
20 pesos del primer componentes zeolítico y de la matriz, está comprendido entre el 10 y el 70% en peso.
9. Una composición según la reivindicación 7 u 8, que comprende una mezcla de partículas de componentes
25 zeolíticos que incluye
partículas del primer componente en una matriz,
partículas del segundo componente, y
partículas de zeolita ZSM-5 en una matriz.

10. Una composición según la reivindicación 9, en la que la mezcla de partículas de componentes zeolíticos comprende un máximo del 80% en peso de partículas correspondientes al primer componente en la matriz y
5 zeolita ZSM-5 en una relación en peso zeolita ZSM-5/primer componente ≤ 10 , y al menos 20% del segundo componente.
11. Una composición según la reivindicación 8, 9 o 10, en la que la matriz comprende partículas de al menos un
10 aglomerante seleccionado entre sílice, sílice-alúmina, alúmina, P_2O_5 , y combinaciones de los mismos y, opcionalmente, además un aditivo convencional de craqueo catalítico.
12. Una composición según la reivindicación 11, en la que
15 el aglomerante está presente en un 5 a un 20% en peso referido al peso total de la matriz, y en la que el aditivo convencional está presente en un 0 a un 60% en peso referido al total de la composición.
13. Una composición según una cualquiera de las
20 reivindicaciones precedentes, en la que los componentes zeolíticos contienen Si y al menos un elemento T elegido entre el grupo formado por Fe, Ga, Ti y B.
14. Una composición según la reivindicación 11, 12 o 13,
25 en la que los componentes zeolíticos contienen además un máximo del 8% en peso de fósforo.

15. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en la que el segundo componente es una zeolita faujasita seleccionada entre zeolitas Y de tipo ultraestable.

5

16. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en la que el segundo componente zeolítico es una zeolita faujasita intercambiada seleccionada entre zeolitas de tipo ultraestable
10 parcialmente intercambiadas con tierras raras (REUSY).

17. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en la que el segundo componente zeolítico es una zeolita faujasita intercambiada
15 seleccionada entre zeolitas de tipo ultraestable parcialmente intercambiadas con tierras raras y calcinadas (CREY).

18. Una composición según una cualquiera de las
20 reivindicaciones precedentes, compuesta por partículas con un tamaño entre 1 y 1000 micrómetros.

19. Una composición según una cualquiera de las
25 reivindicaciones precedentes, compuesta por partículas con un tamaño entre 100 y 200 micrómetros.

20. Uso de una composición según una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 19, como material catalítico en
procesos de craqueo catalítico fluido.

30

21. Uso de un material zeolítico que contiene aluminio en su estructura y seleccionado entre zeolitas ITQ-7, intercrecimientos de zeolitas ITQ-7, zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, intercrecimientos de
5 zeolitas ITQ-7 intercambiadas con tierras raras, y combinaciones de los mismos, como material catalítico en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos.

22. Uso según la reivindicación 21, en el que al menos
10 parte del material zeolítico está contenido en partículas que engloban al menos el material zeolítico en una matriz.

23. Uso según la reivindicación 22, en el que el material zeolítico está constituido en un 10 a un 70% en peso junto
15 con una matriz estabilizada con fósforo.

24. Uso según la reivindicación 22 o 23, en el que la matriz comprende al menos un aglomerante seleccionado entre sílice, sílice-alúmina, alúmina, P_2O_5 , y
20 combinaciones de los mismos y, opcionalmente, además un aditivo convencional de craqueo catalítico.

25. Uso según la reivindicación 24, en el que el aglomerante está presente en un 5 a un 20% en peso
25 referido al peso total de la matriz, y en el que el aditivo convencional está presente en un 0 a un 60% en peso referido al peso total de todos los componentes.

26. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a
30 25, en el que el material zeolítico contiene Si y al menos un elemento T elegido entre el grupo formado por Fe, Ga,

Ti y B.

27. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a
26, en el que el material zeolítico contiene además un
5 máximo del 8% en peso de fósforo.

28. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a
27, en el que el material zeolítico está formado por
partículas con un tamaño entre 1 y 1000 micrómetros.

10

29. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a
27, en el que el material zeolítico está formado por
partículas con un tamaño entre 1 y 1000 micrómetros.