

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 086**

51 Int. Cl.:

C10G 11/02 (2006.01)

C10G 11/05 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2003 E 03711393 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 1487939**

54 Título: **Procedimiento de craqueo catalítico**

30 Prioridad:

05.03.2002 US 362100 P

14.02.2003 US 367294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.01.2015

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)**

**1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

CORMA, AVELINO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 526 086 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de craqueo catalítico

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para el craqueo catalítico de materias primas hidrocarbonadas para producir un rendimiento mejorado de olefinas ligeras (C_2-C_4), y en particular un rendimiento mejorado de propileno.

Descripción de la técnica anterior

10 El craqueo catalítico, y particularmente el craqueo catalítico fluido (FCC), se usa habitualmente para convertir materias primas de hidrocarburos pesados en productos más ligeros, tales como gasolina y fracciones del intervalo de destilados. Los procedimientos convencionales para el craqueo catalítico de materias primas de hidrocarburos pesados en gasolina y fracciones de destilados usan típicamente un tamiz molecular de poro grande, tal como zeolita Y, como el componente de craqueo principal. También es bien conocido añadir un tamiz molecular de poro medio, tal como ZSM-5 y ZSM-35, a la composición del catalizador de craqueo para incrementar el número de octano de la fracción de gasolina (véase la patente U.S. nº 4.828.679).

15 Además, se sabe, por ejemplo, de la patente U.S. nº 4.969.987, cómo emplear tamices moleculares de poro medio, tales como ZSM-5 y ZSM-12, para craquear naftas parafínicas y nafténicas para producir una fracción olefínica ligera rica en isoalquenos de C_4-C_5 y una fracción líquida C_6+ de valor de octano mejorado.

20 Sin embargo, existe la necesidad creciente de mejorar el rendimiento de olefinas ligeras, especialmente propileno, en la pizarra producto procedente de los procedimientos de craqueo catalítico. De este modo, el propileno es muy demandado para una variedad de aplicaciones comerciales, particularmente en la fabricación de polipropileno, alcohol isopropílico, óxido de propileno, cumeno, glicerol sintético, isopreno, y oxoalcoholes.

25 La Solicitud de Patente U.S. Serie nº 09/866.907, en trámite junto con la presente, describe un material cristalino poroso sintético, ITQ-13, que es un material de una única fase cristalina que tiene un sistema de canales tridimensionales único que comprende tres conjuntos de canales, dos definidos por anillos de 10 miembros de átomos coordinados tetrahédricamente y el tercero por anillos de 9 miembros de átomos coordinados tetrahédricamente.

30 Según la presente invención, ahora se ha encontrado que el material cristalino poroso, ITQ-13, es eficaz produciendo rendimientos elevados de propileno, en comparación con tamices moleculares de poro intermedio conocidos, tales como ZSM-5, cuando se usa para craquear naftas y cuando se usa como un catalizador aditivo en combinación con un catalizador de tamiz molecular de poro grande en el craqueo catalítico de materias primas de hidrocarburos más pesados, tales como gasóleos a vacío.

SUMARIO DE LA INVENCION

35 De este modo, en su aspecto más amplio, la presente invención se refiere a un procedimiento de craqueo catalítico para producir selectivamente olefinas de C_2 a C_4 , procedimiento que comprende poner en contacto, en condiciones de craqueo catalítico, una materia prima que contiene hidrocarburos que tienen al menos 5 átomos de carbono con una composición catalítica que comprende un material cristalino poroso sintético que comprende una red de átomos tetrahédricos puenteados por átomos de oxígeno, definiéndose la red de átomos tetrahédricos por una celda unidad con coordenadas atómicas en nanómetros mostradas en la Tabla A más abajo, en la que cada posición de la coordenada puede variar en $\pm 0,05$ nanómetros.

40 Preferiblemente, el material cristalino poroso sintético tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye valores de espaciamiento d y de intensidad relativa sustancialmente como se exponen en la Tabla B más abajo.

En una realización preferida de la invención, la materia prima comprende una nafta que tiene un intervalo de ebullición de alrededor de $25^\circ C$ a alrededor de $225^\circ C$.

45 En una realización preferida adicional de la invención, la materia prima comprende una mezcla de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición inicial de al menos $200^\circ C$, y la composición catalítica también comprende un tamiz molecular de poro grande que tiene un tamaño de poros mayor que 6 Ångstrom.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Figuras 1 y 2 son patrones de difracción de rayos X de los productos de ITQ-13 que contienen boro y que contienen aluminio, respectivamente, del Ejemplo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

50 La presente invención proporciona un procedimiento para convertir compuestos de hidrocarburos de materia prima en compuestos de hidrocarburos de productos de peso molecular menor que los compuestos de hidrocarburos de

las materias primas. En particular, la presente invención proporciona un procedimiento para craquear catalíticamente una materia prima hidrocarbonada que tiene al menos 5 átomos de carbono para producir selectivamente olefinas de C₂ a C₄, y en particular para producir selectivamente propileno. El procedimiento de la invención emplea una composición catalítica que comprende el material cristalino poroso sintético ITQ-13 y, opcionalmente, un tamiz molecular de poro grande que tiene un tamaño de poros mayor que 6 Ångstrom.

Componente catalítico ITQ-13

El material cristalino poroso sintético ITQ-13 se describe en nuestra Solicitud de Patente U.S. Serie nº 09/866.907, en trámite junto con la presente, y es una única fase cristalina que tiene un sistema de canales tridimensionales único que comprende tres conjuntos de canales. En particular, ITQ-13 comprende un primer conjunto de canales generalmente paralelos, cada uno de los cuales se define por un anillo de 10 miembros de átomos coordinados tetrahédricamente, un segundo conjunto de canales generalmente paralelos que también se definen por anillos de 10 miembros de átomos coordinados tetrahédricamente y que son perpendiculares a e intersecan con los canales del primer conjunto, y un tercer conjunto de canales generalmente paralelos que intersecan con los canales de dichos conjuntos primero y segundo y cada uno de los cuales se define por un anillo de 9 miembros de átomos coordinados tetrahédricamente. El primer conjunto de canales de anillos 10 miembros tiene cada uno dimensiones de sección transversal de alrededor de 4,8 Ångstrom por alrededor de 5,5 Ångstrom, mientras que el segundo conjunto de canales de anillos de 10 miembros tiene cada uno dimensiones de sección transversal de alrededor de 5,0 Ångstrom por alrededor de 5,7 Ångstrom. El tercer conjunto de canales de anillos de 9 miembros tiene cada uno dimensiones de sección transversal de alrededor de 4,0 Ångstrom por alrededor de 4,9 Ångstrom.

La estructura de ITQ-13 se puede definir por su celda unidad, que es la unidad estructural más pequeña que contiene todos los elementos estructurales del material. La Tabla A enumera las posiciones de cada átomo tetrahédrico en la celda unidad, en nanómetros; cada átomo tetrahédrico está enlazado a un átomo de oxígeno, que también está enlazado a un átomo tetrahédrico adyacente. Puesto que los átomos tetrahédricos se pueden mover constantemente debido a otras fuerzas del cristal (presencia de especies inorgánicas u orgánicas, por ejemplo), para cada posición de la coordenada está implicado un intervalo de $\pm 0,05$ nm.

T1	0,626	0,159	0,794
T2	0,151	0,151	0,478
T3	0,385	0,287	0,333
T4	0,626	0,158	0,487
T5	0,153	0,149	0,781
T6	0,383	0,250	1,993
T7	0,473	0,153	0,071
T8	0,469	0,000	1,509
T9	0,466	0,000	1,820
T10	0,626	0,979	0,794
T11	1,100	0,987	0,478
T12	0,867	0,851	0,333
T13	0,626	0,980	0,487
T14	1,099	0,989	0,781
T15	0,869	0,888	1,993
T16	0,778	0,985	0,071
T17	0,783	0,000	1,509
T18	0,785	0,000	1,820
T19	0,151	0,987	0,478

ES 2 526 086 T3

T20	0,385	0,851	0,333
T21	0,153	0,989	0,781
T22	0,383	0,888	1,993
T23	0,473	0,985	0,071
T24	1,100	0,151	0,478
T25	0,867	0,287	0,333
T26	1,099	0,149	0,781
T27	0,869	0,250	1,993
T28	0,778	0,153	0,071
T29	0,626	0,728	1,895
T30	0,151	0,720	1,579
T31	0,385	0,856	1,433
T32	0,626	0,727	1,588
T33	0,153	0,718	1,882
T34	0,383	0,819	0,893
T35	0,473	0,722	1,171
T36	0,469	0,569	0,409
T37	0,466	0,569	0,719
T38	0,626	0,410	1,895
T39	1,100	0,418	1,579
T40	0,867	0,282	1,433
T41	0,626	0,411	1,588
T42	1,099	0,420	1,882
T43	0,869	0,319	0,893
T44	0,778	0,416	1,171
T45	0,783	0,569	0,409
T46	0,785	0,569	0,719
T47	0,151	0,418	1,579
T48	0,385	0,282	1,433
T49	0,153	0,420	1,882
T50	0,383	0,319	0,893
T51	0,473	0,416	1,171
T52	1,100	0,720	1,579
T53	0,867	0,856	1,433
T54	1,099	0,718	1,882

T55	0,869	0,819	0,893
T56	0,778	0,722	1,171

ITQ-13 se puede preparar en forma esencialmente pura con fases cristalinas con poca impureza o sin impureza detectable, y tiene un patrón de difracción de rayos X que se distingue de los patrones de otros materiales cristalinos conocidos sintetizados como tales o tratados térmicamente por las líneas enumeradas en la Tabla B a continuación.

TABLA B	
d(Å)	Intensidades relativas (I)
12,46 ± 0,2	w-vs
10,97 ± 0,2	m-vs
10,12 ± 0,2	vw-w
8,25 ± 0,2	vw
7,87 ± 0,2	w-vs
5,50 ± 0,15	w-m
5,45 ± 0,15	vw
5,32 ± 0,15	vw-w
4,70 ± 0,15	vw
4,22 ± 0,15	w-m
4,18 ± 0,15	vw-w
4,14 ± 0,15	w
3,97 ± 0,1	w
3,90 ± 0,1	vw-m
3,86 ± 0,1	m-vs
3,73 ± 0,1	m-vs
3,66 ± 0,1	m-s

5

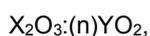
10

15

20

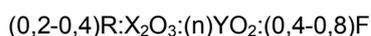
Estos datos de difracción de rayos X se recogieron con un sistema de difracción Scintag, equipado con un detector del estado sólido de germanio, usando radiación de cobre K-alfa. Los datos de difracción se registraron barriendo por etapas a 0,02 grados de dos-theta, en el que theta es el ángulo de Bragg, y un tiempo de recuento de 10 segundos por cada etapa. Los espaciamiento interplanares, d, se calcularon en unidades de Ångstrom, y las intensidades relativas de las líneas, I/I₀, es una centésima de la intensidad de la línea más fuerte, por encima del valor de fondo, se obtuvieron con el uso de una rutina de ajuste del perfil (o algoritmo de derivada segunda). Las intensidades no están corregidas para los efectos de Lorentz y de polarización. Las intensidades relativas se dan en términos de los símbolos vs = muy fuerte (80-100), s = fuerte (60-80), m = media (40-60), w = débil (20-40), y vw = muy débil (0-20). Se debería entender que los datos de difracción enumerados para esta muestra como líneas individuales pueden consistir en múltiples líneas solapantes que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Típicamente, los cambios cristalográficos pueden incluir cambios menores en los parámetros de la celda unidad, y/o un cambio en la simetría del cristal, sin un cambio en la estructura. Estos efectos menores, que incluyen cambios en las intensidades relativas, pueden aparecer también como resultado de diferencias en el contenido de cationes, composición de la red, naturaleza y grado del llenado de los poros, tamaño y forma del cristal, orientación preferida e historia térmica y/o hidrotérmica.

ITQ-13 tiene una composición que implica la relación molar:



en la que X es un elemento trivalente, tal como aluminio, boro, hierro, indio, y/o galio, preferiblemente boro; Y es un elemento tetravalente tal como silicio, estaño, titanio y/o germanio, preferiblemente silicio; y n es al menos alrededor de 5, tal como alrededor de 5 a ∞ , u habitualmente de alrededor de 40 a alrededor de ∞ . Se apreciará a partir de los valores permitidos para n que ITQ-13 se puede sintetizar en forma totalmente silíceo, en la que el elemento trivalente X está ausente o esencialmente ausente.

Los procedimientos para sintetizar ITQ-13 emplean fluoruros, en particular HF, como agente mineralizante, y por tanto, en su forma sintetizada como tal, ITQ-13 tiene una fórmula, sobre una base anhidra y en términos de moles de óxidos por n moles de YO₂, según la siguiente:



en la que R es un resto orgánico. Los componentes R y F, que están asociados con el material como resultado de su presencia durante la cristalización, se eliminan fácilmente mediante métodos de post-cristalización descritos más particularmente en lo sucesivo.

Hasta el grado deseado y dependiendo de la relación molar X₂O₃/YO₂ del material, cualesquiera cationes en el ITQ-13 sintetizado como tal se pueden sustituir según técnicas bien conocidas en la técnica, al menos en parte, mediante intercambio iónico con otros cationes. Los cationes sustituyentes preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, precursor de hidrógeno, por ejemplo iones de amonio, y sus mezclas. Los cationes particularmente preferidos son aquellos que personalizan la actividad catalítica para ciertas reacciones de conversión de hidrocarburos. Estos incluyen hidrógeno, metales de tierras raras, y metales de los Grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

El ITQ-13 sintetizado como tal se puede someter a tratamiento para eliminar parte o todo de cualquier constituyente orgánico usado en su síntesis. Esto se efectúa convenientemente mediante tratamiento térmico, en el que el material sintetizado como tal se calienta a una temperatura de al menos alrededor de 370°C durante al menos 1 minuto, y generalmente no más allá de 20 horas. Aunque se puede emplear presión subatmosférica para el tratamiento térmico, se desea la presión atmosférica por razones de conveniencia. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo a una temperatura de hasta alrededor de 925°C. El producto tratado térmicamente, especialmente en sus formas metálica, de hidrógeno y de amonio, es particularmente útil en los catalizadores de ciertas reacciones de conversión orgánicas, por ejemplo de hidrocarburos.

Antes del uso en el procedimiento de la invención, el ITQ-13 se deshidrata preferiblemente, al menos parcialmente. Esto se puede realizar calentando hasta una temperatura en el intervalo de 200°C hasta alrededor de 370°C en una atmósfera tal como aire, nitrógeno, etc., y a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas durante un tiempo entre 30 minutos y 48 horas. La deshidratación también se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, simplemente colocando el ITQ-13 en un vacío, pero se necesita un tiempo más prolongado para obtener una cantidad suficiente de deshidratación.

Las formas de silicato y borosilicato de ITQ-13 se pueden preparar a partir de una mezcla de reacción que contiene fuentes de agua, opcionalmente un óxido de boro, un óxido de elemento tetravalente Y, por ejemplo silicio, un agente director (R) como se describe más abajo, e iones fluoruro, teniendo dicha mezcla de reacción una composición, en términos de relaciones en moles de óxidos, dentro de los siguientes intervalos:

Agentes reaccionantes	Útil	Preferido
YO ₂ /B ₂ O ₃	Al menos 5	Al menos 40
H ₂ O/YO ₂	2 - 50	5 - 20
OH/YO ₂	0,05 - 0,7	0,2 - 0,4
F/YO ₂	0,1 - 1	0,4 - 0,8
R/YO ₂	0,05 - 0,7	0,2 - 0,4

El agente director orgánico R usado aquí es el dicatión de hexametonio [hexametenbis(trimetilamonio)], y es preferiblemente dihidróxido de hexametonio. El dihidróxido de hexametonio se puede preparar fácilmente mediante intercambio aniónico de bromuro de hexametonio comercialmente disponible.

La cristalización de ITQ-13 se puede llevar a cabo en condiciones estáticas o agitadas, en una vasija reactiva adecuada, tal como, por ejemplo, tarros de polipropileno o autoclaves de acero inoxidable o forrados con Teflon®, a una temperatura de alrededor de 120°C a alrededor de 160°C, durante un tiempo suficiente para que se produzca la cristalización a la temperatura usada, por ejemplo de alrededor de 12 horas a alrededor de 30 días. Después, los cristales se separan del líquido y se recuperan.

Se debería observar que los componentes de la mezcla de reacción se pueden suministrar por más de una fuente. La mezcla de reacción se puede preparar ya sea de forma discontinua o continuamente. El tamaño de los cristales y el tiempo de cristalización del nuevo material cristalino variarán con la naturaleza de la mezcla de reacción empleada y las condiciones de cristalización.

5 La síntesis de ITQ-13 se puede facilitar por la presencia de al menos 0,01 por ciento, preferiblemente 0,10 por ciento, y todavía más preferiblemente 1 por ciento, de cristales de siembra (basado en el peso total) de producto cristalino.

10 El ITQ-13 usado en el procedimiento de la invención es preferiblemente un aluminosilicato o boroaluminosilicato, y más preferiblemente tiene una relación molar de sílice a alúmina menor que alrededor de 1000. El aluminosilicato de ITQ-13 se puede producir fácilmente a partir de las formas de silicato y borosilicato mediante métodos post-sintéticos bien conocidos en la técnica, por ejemplo mediante intercambio iónico del material de borosilicato con una fuente de iones de aluminio.

Componente de craqueo de poro grande opcional

15 Particularmente cuando se emplea para craquear materias primas de hidrocarburos pesados, tales como aquellas que tienen un punto de ebullición inicial de alrededor de 200°C, la composición catalítica usada en el procedimiento de la invención comprende un tamiz molecular de poro grande que tiene un tamaño de poros mayor que 6 Ångstrom, y preferiblemente mayor que 7 Ångstrom, además de ITQ-13. Típicamente, cuando el catalizador contiene un tamiz molecular de poro grande, la relación en peso del ITQ-13 al tamiz molecular de poro grande es alrededor de 0,005 a 50, preferiblemente alrededor de 0,1 a 1,0.

20 El componente de craqueo de poro grande puede ser cualquier tamiz molecular convencional que tenga actividad de craqueo y un tamaño de poros mayor que 6 Ångstrom, incluyendo zeolita X (patente U.S. 2.882.442); REX; zeolita Y (patente U.S. 3.130.007); zeolita Y ultraestable (USY) (patente U.S. 3.449.070); Y intercambiada con tierras raras (REY) (patente U.S. 4.415.438); USY intercambiada con tierras raras (REUSY); Y desaluminada (DeAl Y) (patente U.S. 3.442.792; patente U.S. 4.331.694); Y ultrahidrófoba (UHPY) (patente U.S. 4.401.556); y/o zeolitas enriquecidas con silicio desaluminadas, por ejemplo, LZ-210 (patente U.S. 4.678.765). También se pueden usar zeolita ZK-5 (patente U.S. 3.247.195); zeolita ZK-4 (patente U.S. 3.314.752); ZSM-20 (patente U.S. 3.972.983); zeolita Beta (patente U.S. 3.308.069) y zeolita L (patentes U.S. 3.216.789 y 4.701.315), así como zeolitas de origen natural tales como faujasita, mordenita, y similares. Estos materiales se pueden someter a tratamientos convencionales, tales como impregnación o intercambio iónico con tierras raras, para incrementar la estabilidad. El tamiz molecular de poro grande preferido de los enumerados anteriormente es una zeolita Y, más preferiblemente una REY, USY o REUSY.

35 Otros tamices moleculares de poro grande adecuados incluyen silicatos y/o arcillas pilarizados; aluminofosfatos, por ejemplo ALPO4-5, ALPO4-8, VPI-5; silicoaluminofosfatos, por ejemplo, SAPO-5, SAPO-37, SAPO-31, SAPO-40; y otros aluminofosfatos metálicos. Estos se describen de forma variada en las patentes U.S. 4.310.440; 4.440.871; 4.554.143; 4.567.029; 4.666.875; 4.742.033; 4.880.611; 4.859.314; y 4.791.083.

Matriz catalítica

40 El catalizador de craqueo también contendrá normalmente uno o más materiales de matriz o aglutinantes que son resistentes a las temperaturas y a otras condiciones, por ejemplo atrición mecánica, que se producen durante el craqueo. Cuando el catalizador de craqueo contiene un tamiz molecular de poro grande además de ITQ-13, el material de matriz se puede usar para combinar ambos tamices moleculares en cada partícula catalítica. Como alternativa, se pueden usar los mismos materiales de matriz, o diferentes, para producir partículas distintas que contienen el tamiz molecular de poro grande y el ITQ-13 respectivamente. En este último caso, los componentes catalíticos diferentes se pueden disponer en lechos catalíticos separados.

45 La matriz puede cumplir tanto funciones físicas como catalíticas. Los materiales de matriz incluyen materiales inorgánicos activos o inactivos tales como arcillas, y/u óxidos metálicos tales como alúmina o sílice, titanía, circonía, o magnesía. El óxido metálico puede estar en forma de un sol o un precipitado gelatinoso o gel.

50 Las arcillas de origen natural que se pueden emplear en el catalizador incluyen las familias de montmorillonita y caolín, que incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos habitualmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otras en las que el constituyente mineral principal es haloisita, caolinita, diquita, nacrita o anauxita. Tales arcillas se pueden usar en el estado bruto como se extraen originalmente, o se pueden someter inicialmente a calcinación, tratamiento con ácidos o modificación química.

55 Además de los materiales anteriores, el catalizador puede incluir un material de matriz poroso, tal como sílice-alúmina, sílice-magnesía, sílice-circonía, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titanía, así como materiales ternarios tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonía, sílice-alúmina-magnesía, sílice-magnesía-circonía. La matriz puede estar en forma de un cogel. También se puede usar una mezcla de estos componentes.

En general, las proporciones relativas del componente o componentes del tamiz molecular y de la matriz del óxido

inorgánico pueden variar ampliamente, oscilando el contenido de tamiz molecular de alrededor de 1 a alrededor de 90 por ciento en peso, y más habitualmente de alrededor de 2 a alrededor de 80 por ciento en peso del material compuesto.

Materia prima

5 La materia prima empleada en el procedimiento de la invención comprende uno o más hidrocarburos que tienen al menos 5 átomos de carbono.

10 En una realización preferida, la materia prima comprende una nafta que tiene un intervalo de ebullición de alrededor de 25°C a alrededor de 225°C, y preferiblemente un intervalo de ebullición de 25°C a 125°C. La nafta puede ser una nafta térmicamente craqueada o una nafta catalíticamente craqueada. Tales corrientes pueden derivar de cualquier fuente apropiada, por ejemplo pueden derivar del craqueo catalítico fluido (FCC) de gasóleos y residuos, o pueden derivar de la coquización retrasada o fluida de residuos. Se prefiere que las corrientes de nafta deriven del craqueo catalítico fluido de gasóleos y residuos. Tales naftas son ricas típicamente en olefinas y/o diolefinas, y relativamente pobres en parafinas.

15 En una realización preferida adicional de la invención, la materia prima comprende una mezcla de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición inicial de alrededor de 200°C. La materia prima hidrocarbonada a craquear puede incluir, en todo o en parte, un gasóleo (por ejemplo, gasóleo ligero, medio, o pesado) que tiene un punto de ebullición inicial por encima de 200°C, un punto al 50% de al menos 260°C, y un punto final de al menos 315°C. La materia prima puede incluir también gasóleos a vacío, aceites térmicos, aceites residuales, cargas de ciclos, brutos de cabeza enteros, aceites de arenas bituminosas, aceites de esquisto, combustibles sintéticos, fracciones de hidrocarburos pesados derivadas de la hidrogenación destructiva de carbón, alquitrán, breas, asfaltos, materias primas hidrotratadas derivadas de cualquiera de los anteriores, y similares. Como se reconocerá, la destilación de fracciones del petróleo de mayores puntos de ebullición por encima de alrededor de 400°C se debe llevar a cabo a vacío a fin de evitar el craqueo térmico. Las temperaturas de ebullición utilizadas aquí se expresan por conveniencia en términos del punto de ebullición corregido a presión atmosférica. Los residuos o gasóleos de corte más profundo con contenidos metálicos elevados también se pueden craquear usando el procedimiento de la invención.

Procedimiento de craqueo catalítico

20 El procedimiento de craqueo catalítico de la invención puede operar a temperaturas de alrededor de 200°C a alrededor de 870°C a presión reducida, atmosférica o superatmosférica. El procedimiento catalítico puede ser de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho fluidizado, y el flujo de hidrocarburo puede ser concurrente o a contracorriente del flujo de catalizador. El procedimiento de la invención es particularmente aplicable al craqueo catalítico fluido (FCC) o a procedimientos de lecho móvil, tales como procedimientos de craqueo catalítico de Thermoform (TCC).

25 El procedimiento de TCC es un procedimiento de lecho móvil en el que el catalizador está en forma de peletes o perlas que tienen un tamaño medio de partículas de alrededor de una sexagésima cuarta o un cuarto de pulgada. Las perlas de catalizador activas, calientes, avanzan descendentemente de forma concurrente con un lote de carga de hidrocarburo a través de una zona de reacción de craqueo. Los productos hidrocarbonados se separan del catalizador coquizado y se recuperan, mientras que el catalizador coquizado se elimina por el extremo inferior de la zona de reacción y se regenera. Típicamente, las condiciones de conversión de TCC incluyen una temperatura promedio del reactor de alrededor de 450°C a alrededor de 510°C; una relación en volumen de catalizador/aceite de alrededor de 2 a alrededor de 7; una velocidad espacial del reactor de alrededor de 1 a alrededor de 2,5 vol./h/vol.; y una relación de alimentación de reciclaje a reciente de 0 a alrededor de 0,5 (volumen).

30 El procedimiento de la invención es particularmente aplicable al craqueo catalítico fluido (FCC), en el que el catalizador de craqueo es típicamente un polvo fino con un tamaño de partículas de alrededor de 10 a 200 micrómetros. Este polvo se suspende generalmente en la alimentación y se impulsa ascendentemente en una zona de reacción. Una materia prima de hidrocarburos relativamente pesados, por ejemplo un gasóleo, se mezcla con el catalizador de craqueo para proporcionar una suspensión fluidizada y se craquea en un reactor alargado, o elevador, a temperaturas elevadas para proporcionar una mezcla de productos hidrocarbonados más ligeros. Los productos de reacción gaseosos y el catalizador gastado se descargan del elevador a un separador, por ejemplo una unidad ciclónica, situada en la sección superior de una vasija de extracción cerrada, o extractor, transportándose los productos de reacción a una zona de recuperación de productos, y entrando el catalizador gastado a un lecho de catalizador denso dentro de la sección inferior del extractor. A fin de eliminar hidrocarburos arrastrados desde el catalizador gastado antes de transportar estos últimos a una unidad regeneradora de catalizador, se hace pasar un gas extractor inerte, por ejemplo vapor, a través del lecho catalítico, en el que se desorben tales hidrocarburos, transportándolos a la zona de recuperación de productos. El catalizador fluidizable se hace circular de forma continua entre el elevador y el regenerador, y sirve para transferir calor desde este último al primero, suministrando de ese modo las necesidades térmicas de la reacción de craqueo, que es endotérmica.

35 Típicamente, las condiciones de conversión de FCC incluyen una temperatura máxima del elevador de alrededor de 500°C a alrededor de 650°C, preferiblemente de 500°C independientemente a alrededor de 600°C, y lo más preferible de alrededor de 500°C a alrededor de 550°C; una relación en peso de catalizador/aceite de alrededor de 3

a alrededor de 12, preferiblemente alrededor de 4 a alrededor de 11, y lo más preferible alrededor de 5 a alrededor de 10; y un tiempo de permanencia del catalizador de alrededor de 0,5 a alrededor de 15 segundos, preferiblemente alrededor de 1 a alrededor de 10 segundos.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los siguientes Ejemplos:

5 Ejemplo 1

El borosilicato de ITQ-13 se sintetizó a partir de un gel que tiene la siguiente composición molar:



10 en la que R(OH)_2 es dihidróxido de hexametonio, y se añadieron 4% en peso de SiO_2 como semillas de ITQ-13 para acelerar la cristalización. El dihidróxido de hexametonio empleado en el gel se preparó mediante intercambio aniónico directo de dibromuro de hexametonio comercialmente disponible usando una resina, Amberlite IRN-78, como fuente de hidróxido.

15 El gel de síntesis se preparó hidrolizando 13,87 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en 62,18 g de una disolución 0,006M de dihidróxido de hexametonio que contiene 0,083 g de ácido bórico. La hidrólisis se efectuó en agitación mecánica continua a 200 rpm, hasta que el etanol y una cantidad apropiada de agua se evaporaron para producir la mezcla de reacción de gel anterior. Tras la etapa de hidrólisis, se añadió como semillas una suspensión de 0,16 g de ITQ-13 sintetizado como tal en 3,2 g de agua, y entonces se añadió lentamente una disolución de 1,78 g de HF (48% en peso en agua) y 1 g de agua para producir la mezcla de reacción requerida. La mezcla de reacción se agitó mecánica y finalmente manualmente hasta que se formó un gel homogéneo. El gel resultante fue muy espeso como consecuencia de la pequeña cantidad de agua presente. El gel se sometió a autoclave a 135°C durante 21 días bajo rotación continua a 60 rpm. El pH del gel final (antes de la filtración) fue 6,5-7,5. El sólido se recuperó mediante filtración, se lavó con agua destilada, y se secó a 100°C, toda la noche. Los iones de hexametonio y fluoruro ocluidos se eliminaron del producto calentando el producto desde la temperatura ambiente hasta 540°C a 1°C/min. bajo un caudal de N_2 (60 ml/min.). La temperatura se mantuvo a 540°C bajo N_2 durante 3 horas, y después el caudal se cambió a aire y la temperatura se mantuvo a 540°C durante otras 3 horas a fin de quemar el orgánico que queda. El análisis de rayos X (Figura 1) mostró que el producto calcinado era ITQ-13 que contiene cierta impureza de ZSM-50, mientras que el análisis de boro indicó que la relación atómica Si/B del sólido final era alrededor de 60.

25 ITQ-13 que contiene aluminio se preparó usando intercambio iónico suspendiendo, con agitación, 0,74 g del B-ITQ-13 calcinado en 10,5 g de una disolución acuosa de $\text{Al(NO}_3)_3$ que contiene 8% en peso de $\text{Al(NO}_3)_3$, y transfiriendo entonces la suspensión resultante a un autoclave, en el que la suspensión se calentó a 135°C durante 3 días con agitación continua a 60 rpm. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada hasta que el agua tuvo un pH neutro, y se secó a 100°C, toda la noche. El patrón de difracción de rayos X del producto resultante se muestra en la Figura 2. El análisis químico indicó que el producto tiene una relación atómica Si/Al de 80 y una relación atómica Si/B mayor que 500.

30 Ejemplo 2

35 Se prepararon cinco catalizadores distintos a partir de (a) el ITQ-13 que contiene aluminio procedente del Ejemplo 1, (b) ZSM-5, (c) ferrierita (FER), (d) una USY comercialmente disponible que tiene un tamaño de celda unidad de 2,432 nm, y (e) una USY comercialmente disponible que tiene un tamaño de celda unidad de 2,426 nm. Las propiedades de las diversas zeolitas empleadas fueron las siguientes:

Zeolita	ZSM-5	ITQ-13	FER	USY 2,432 nm	USY 2,426 nm
Superficie específica, m ² /g	385	354	280	641	551
Tamaño de cristal, micrómetros	0,5-1	0,1-0,3	1-3	0,5	0,5
Área atómica Si/Al	43	80	60	19*	62*
Actividad de Bronsted (μmol Py/g)					
T=523K	40	18	21	77	14
T=623K	26	12	14	45	3
T=673K	7	5	5	28	1
Actividad de Lewis (μmol Py/g)					
T=523K	6	8	2	9	10

T=623K	5	6	1	8	7
T=673K	5	6	1	7	4
* = después del tratamiento con vapor					

Cata uno de los catalizadores (a) a (c) contenía 0,5 g de la zeolita diluida con 2,5 g de sílice inerte, mientras que cada uno de los catalizadores (d) y (e) contenía 1,20 g de USY diluida con 0,30 g de sílice inerte.

Ejemplo 3

5 Los catalizadores que contienen ITQ-13 y ZSM-5 producidos en el Ejemplo 2 se usaron para craquear 1-hexeno y 4-metil-1-penteno en una unidad de ensayo de microactividad (MAT) convencional a 500°C, 60 segundos de tiempo en la corriente, y relaciones de catalizador a aceite (p/p) de 0,3-0,7. Los gases se analizaron mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo HP 5890 con un sistema de dos columnas en serie usando argón como el vehículo portador. El hidrógeno, nitrógeno y metano se separaron en una columna con tamices moleculares 5A de 15 m de longitud, 0,53 mm (diámetro interno, y un detector de la conductividad térmica. Los hidrocarburos de C₂ a C₅ se separaron en una columna PLOT de alúmina de 50 m de longitud, 0,53 mm de diámetro interno, y detector por ionización de llama. Los líquidos se analizaron en un Varian 3400 con una columna Petrocol DH de 100 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno.

15 Los resultados del craqueo de las dos olefinas se muestran más abajo en las Tablas 1 y 2. Estos se han estimado a conversión constante ajustando los análisis de los componentes individuales a lo largo del intervalo de relaciones catalizador/aceite usadas en los experimentos a polinomios adecuados e interpolados a un punto central. Se observará a partir de las Tablas 1 y 2 que el catalizador que contiene ITQ-13 proporcionó rendimientos mucho mayores de propileno (20,86% en peso para 1-hexeno y 19,7% en peso para 4-metil-1-penteno) que el catalizador que contiene ZSM-5 (11,91% en peso para 1-hexeno y 11,21% en peso para 4-metil-1-penteno). Además, el catalizador que contiene ITQ-13 proporcionó relaciones mucho mayores de propileno a propano (35 para 1-hexeno y 22 para 4-metil-1-penteno) que el catalizador que contiene ZSM-5 (6 para 1-hexeno y 7 para 4-metil-1-penteno).

CATALIZADOR	ZSM-5	ITQ-13
Alimentación	1-Hexeno	1-Hexeno
Cat/Aceite	0,05	0,09
Conversión, % en peso	54	54
Líquidos, % en peso	25,81	18,37
Gases, % en peso	27,85	34,81
Coque, % en peso	0,35	0,53
H ₂ , % en peso	0,01	0,003
C1, % en peso	0,04	0,06
C2, % en peso	0,13	0,14
C2=, % en peso	2,67	2,43
C3, % en peso	1,70	0,60
C3=, % en peso	11,91	20,86
iC4, % en peso	1,54	0,50
nC4, % en peso	0,73	0,20
t2C4=, % en peso	1,81	2,14
1C4=, % en peso	1,94	2,07
iC4=, % en peso	3,88	3,86

c2C4=, % en peso	1,48	1,74
------------------	------	------

TABLA 2		
CATALIZADOR	ZSM-5	ITQ-13
Alimentación	4-metil-1-penteno	4-metil-1-penteno
Cat/Aceite	0,05	0,09
Conversión, % en peso	9,00	49,00
Líquidos, % en peso	21,84	16,03
Gases, % en peso	26,82	32,31
Coque, % en peso	0,34	0,67
H2, % en peso	0,01	0,009
C1, % en peso	0,05	0,10
C2, % en peso	0,07	0,06
C2=, % en peso	2,33	2,02
C3, % en peso	1,65	0,88
C3=, % en peso	11,21	19,17
IC4, % en peso	1,47	0,60
nC4, % en peso	0,72	0,18
t2C4=, % en peso	1,84	2,03
1C4=, % en peso	1,95	1,94
iC4=, % en peso	3,95	3,76
c2C4=, % en peso	1,55	1,66

Ejemplo 4

5

El uso de los catalizadores ITQ-13, ZSM-5 y FER del Ejemplo 2 como aditivos a los catalizadores de craqueo USY del Ejemplo 2 en el craqueo de un gasóleo a vacío se estudió en una unidad MAT similar a la usada en el Ejemplo 3. El USY y los catalizadores aditivos se colocaron en lechos distintos. El lecho de la parte superior contenía la zeolita USY, y el lecho en la parte inferior contenía el aditivo zeolítico diluido en 1,10 g de sílice. Las propiedades del gasóleo a vacío usado se dan en la Tabla 3.

TABLA 3	
Densidad (15°C) g/cc	0,917
Punto de anilina (°C)	79,2
S (% en peso)	1,65
N, ppm	1261
Na, ppm	0,18
Cu, PPM	<0,1
Fe, ppm	0,3

ES 2 526 086 T3

Ni, ppm	0,2
V, ppm	0,4
ASTM D-1 160(°C)	
5%	319
10%	352
30%	414
50%	436
70%	459
90%	512

5

Los resultados de los ensayos se muestran en las Tablas 4 a 7 a continuación. Las Figuras 4 y 5 resumen el producto global obtenido con los diferentes catalizadores USY, tanto solos como con los diversos catalizadores aditivos, mientras que las Tablas 6 y 7 resumen los resultados del análisis de las fracciones de gasolina obtenidas en cada ensayo. En las Tablas, la primera columna de datos muestra los resultados con el USY solo, mientras que los datos en las columnas bajo las zeolitas aditivas muestran los resultados cuando se usan aditivos. El porcentaje de aditivo usado corresponde al peso de aditivo por 100 g de zeolita USY. Las relaciones catalizador/aceite se basan en USY solamente. Las estimaciones se realizaron a conversión constante del 75% en peso de la manera descrita anteriormente.

CATALIZADOR	USY (2,432)	ZSM-5 (20%)	ITQ-13 (20%)
Cat/Aceite	0,69	0,48	0,50
Gasolina, % en peso	41,95	34,57	36,82
Diesel, % en peso	14,56	11,77	12,61
Gases, % en peso	12,53	21,83	18,69
Coque, % en peso	1,46	1,82	1,38
Rendimiento de gas, % en peso			
H ₂	0,07	0,03	-0,03
C1	0,41	0,19	0,53
C2=	0,80	1,59	1,18
C3	1,19	3,19	2,14
C3=	2,32	5,17	4,45
iC4	3,88	4,82	4,46
nC4	0,89	1,81	1,41
t2C4=	0,67	1,00	0,80
1C4=	0,85	0,82	1,03
iC4=	0,82	2,02	1,93
c2C4=	0,63	0,97	0,63
Relación Buteno/Butano	0,62	0,72	0,75
Relación Propileno/Propano			

ES 2 526 086 T3

TABLA 5				
CATALIZADOR	USY (2,426)	ZSM-5 (20%)	ITQ-13 (20%)	FER (20%)
Cat/Aceite	1,13	0,74	1,10	1,49
Gasolina, % en peso	39,23	34,36	37,87	38,53
Diesel, % en peso	13,10	12,04	13,08	13,19
Gases, % en peso	15,64	22,05	17,53	16,46
Coque, % en peso	2,03	1,55	1,52	1,32
Rendimiento de gas, % en peso				
H ₂	0,03	0,04	0,03	0,04
C1	0,63	0,57	0,29	0,34
C2	0,59	0,58	0,26	0,23
C2=	1,00	1,81	0,85	1,17
C3	1,47	2,40	1,04	1,33
C3=	3,41	5,65	5,15	3,99
iC4	4,61	3,88	3,66	4,34
nC4	1,04	1,21	0,94	1,03
t2C4=	0,92	1,02	1,09	0,97
1C4=	0,95	1,27	0,58	1,21
iC4=	1,13	2,41	2,02	1,40
c2C4=	0,77	1,07	1,18	0,80
Buteno/Butano	0,67	1,13	1,06	0,82
Propileno/Propano		2,32	2,35	4.943,00

TABLA 6			
CATALIZADOR	CATALIZADOR BASE (USY 2,432 nm)	USY 2,432 nm + 20% ZSM-5	USY 2,432 nm + 20% ITQ-13
n-Parafinas	4,2	4,6	5,1
i-Parafinas	26,4	21,3	23,4
Olefinas	9,1	6,1	7,0
Naftenos	12,0	9,7	11,0
Aromáticos	48,3	58,2	53,5
RON	87	88,5	88,2
MON	83,1	84,7	83,8
Isoamilenos	0,58	0,80	0,83

TABLA 7			
---------	--	--	--

ES 2 526 086 T3

CATALIZADOR	CATALIZADOR BASE (USY 2,426 nm)	USY 2,426 nm + 20% ZSM-5	USY 2,426 nm + 20% ITQ-13
n-Parafinas	4,0	4,8	4,9
i-Parafinas	22,2	18,5	20,5
Olefinas	8,9	6,5	8,3
Naftenos	11,6	9,2	9,8
Aromáticos	53,4	61,0	45,6
RON	87,4	89,2	88,2
MON	83,1	84,7	83,7
Isoamilenos	0,45	0,60	0,81

5 Se puede observar de las Tablas 4 y 5 que el catalizador que contiene ITQ-13 proporciona rendimientos mucho menores de propano y butano que los catalizadores que contienen ZSM-5 y FER, de manera que la relación propileno/propano y la relación buteno/butano son mayores con el catalizador de ITQ-13 que para los catalizadores de ZSM-5 y FER. Además, se puede observar a partir de las Tabla 6 y 7 que la adición del aditivo ITQ-13 a los catalizadores de craqueo de USY da un incremento en el número de octano (tanto RON como MON) de la gasolina producida, aunque este incremento fue en cierto modo menor que el obtenido con el aditivo ZSM-5.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de craqueo catalítico para producir selectivamente olefinas de C₂ a C₄, comprendiendo el procedimiento poner en contacto, en condiciones de craqueo catalítico, una materia prima que contiene hidrocarburos que tienen al menos 5 átomos de carbono con una composición catalítica que comprende un material cristalino poroso sintético que comprende una red de átomos tetrahédricos puenteados por átomos de oxígeno, definiéndose la red de átomos tetrahédricos por una celda unidad con coordenadas atómicas en nanómetros mostradas en la Tabla A, en la que cada posición de la coordenada puede variar en $\pm 0,05$ nanómetros.

TABLA A			
T1	0,626	0,159	0,794
T2	0,151	0,151	0,478
T3	0,385	0,287	0,333
T4	0,626	0,158	0,487
T5	0,153	0,149	0,781
T6	0,383	0,250	1,993
T7	0,473	0,153	0,071
T8	0,469	0,000	1,509
T9	0,466	0,000	1,820
T10	0,626	0,979	0,794
T11	1,100	0,987	0,478
T12	0,867	0,851	0,333
T13	0,626	0,980	0,487
T14	1,099	0,989	0,781
T15	0,869	0,888	1,993
T16	0,778	0,985	0,071
T17	0,783	0,000	1,509
T18	0,785	0,000	1,820
T19	0,151	0,987	0,478
T20	0,385	0,851	0,333
T21	0,153	0,989	0,781
T22	0,383	0,888	1,993
T23	0,473	0,985	0,071
T24	1,100	0,151	0,478
T25	0,867	0,287	0,333
T26	1,099	0,149	0,781
T27	0,869	0,250	1,993
T28	0,778	0,153	0,071
T29	0,626	0,728	1,895

ES 2 526 086 T3

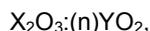
T30	0,151	0,720	1,579
T31	0,385	0,856	1,433
T32	0,626	0,727	1,588
T33	0,153	0,718	1,882
T34	0,383	0,819	0,893
T35	0,473	0,722	1,171
T36	0,469	0,569	0,409
T37	0,466	0,569	0,719
T38	0,626	0,410	1,895
T39	1,100	0,418	1,579
T40	0,867	0,282	1,433
T41	0,626	0,411	1,588
T42	1,099	0,420	1,882
T43	0,869	0,319	0,893
T44	0,778	0,416	1,171
T45	0,783	0,569	0,409
T46	0,785	0,569	0,719
T47	0,151	0,418	1,579
T48	0,385	0,282	1,433
T49	0,153	0,420	1,882
T50	0,383	0,319	0,893
T51	0,473	0,416	1,171
T52	1,100	0,720	1,579
T53	0,867	0,856	1,433
T54	1,099	0,718	1,882
T55	0,869	0,819	0,893
T56	0,778	0,722	1,171

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material cristalino poroso sintético tiene un patrón de difracción de rayos X, que incluye valores de espaciamiento d y de intensidades relativas, sustancialmente como se expone en la Tabla B.

TABLA B	
d(Å)	Intensidades relativas (I)
12,46 ± 0,2	w-vs
10,97 ± 0,2	m-vs
10,12 ± 0,2	vw-w

8,25 ± 0,2	vw
7,87 ± 0,2	w-vs
5,50 ± 0,15	w-m
5,45 ± 0,15	vw
5,32 ± 0,15	vw-w
4,70 ± 0,15	vw
4,22 ± 0,15	w-m
4,18 ± 0,15	vw-w
4,14 ± 0,15	w
3,97 ± 0,1	w
3,90 ± 0,1	vw-m
3,86 ± 0,1	m-vs
3,73 ± 0,1	m-vs
3,66 ± 0,1	m-s

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material cristalino poroso sintético tiene una composición que comprende la relación molar



- 5 en la que n es al menos alrededor de 5, X es un elemento trivalente, e Y es un elemento tetravalente.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que X comprende aluminio e Y comprende silicio.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende una nafta que tiene un intervalo de ebullición de 25°C a 225°C.
- 10 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende una nafta que tiene un intervalo de ebullición de 25°C a 125°C.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende una mezcla de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición inicial de 200°C, y la composición catalítica también comprende un tamiz molecular de poro grande que tiene un tamaño de poros mayor que 6 Ångstrom.
- 15 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha mezcla de hidrocarburos tiene un punto de ebullición inicial por encima de 200°C, un punto al 50% de al menos 260°C, y un punto final de al menos 315°C.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha mezcla de hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en gasóleos a vacío, aceites térmicos, aceites residuales, cargas de ciclos, brutos de cabeza enteros, aceites de arenas bituminosas, aceites de esquisto, combustibles sintéticos, fracciones de hidrocarburos pesados derivadas de la hidrogenación destructiva de carbón, alquitrán, breas, asfaltos, y productos hidrotratados derivadas de los anteriores.
- 20 10. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la relación en peso de dicho material cristalino poroso sintético al tamiz molecular de poro grande es alrededor de 0,005 a alrededor de 50.
11. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la relación en peso de dicho material cristalino poroso sintético al tamiz molecular de poro grande es alrededor de 0,1 a alrededor de 1,0.
- 25 12. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho tamiz molecular de poro grande comprende una zeolita Y.
13. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho tamiz molecular de poro grande se selecciona del grupo que consiste en REY, USY, o REUSY.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas condiciones de craqueo catalítico incluyen una temperatura de 500 a 650°C.

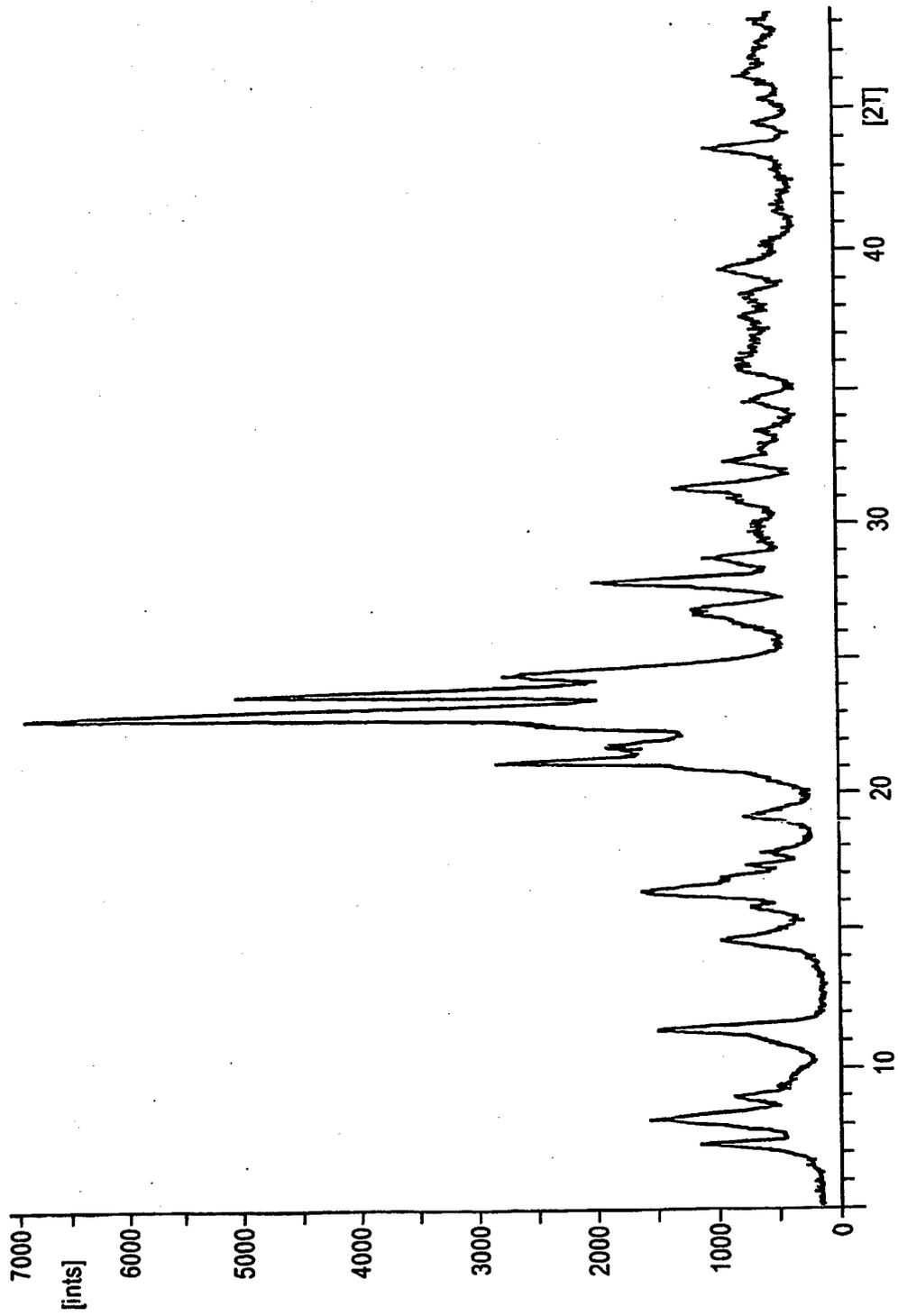


FIG. 1

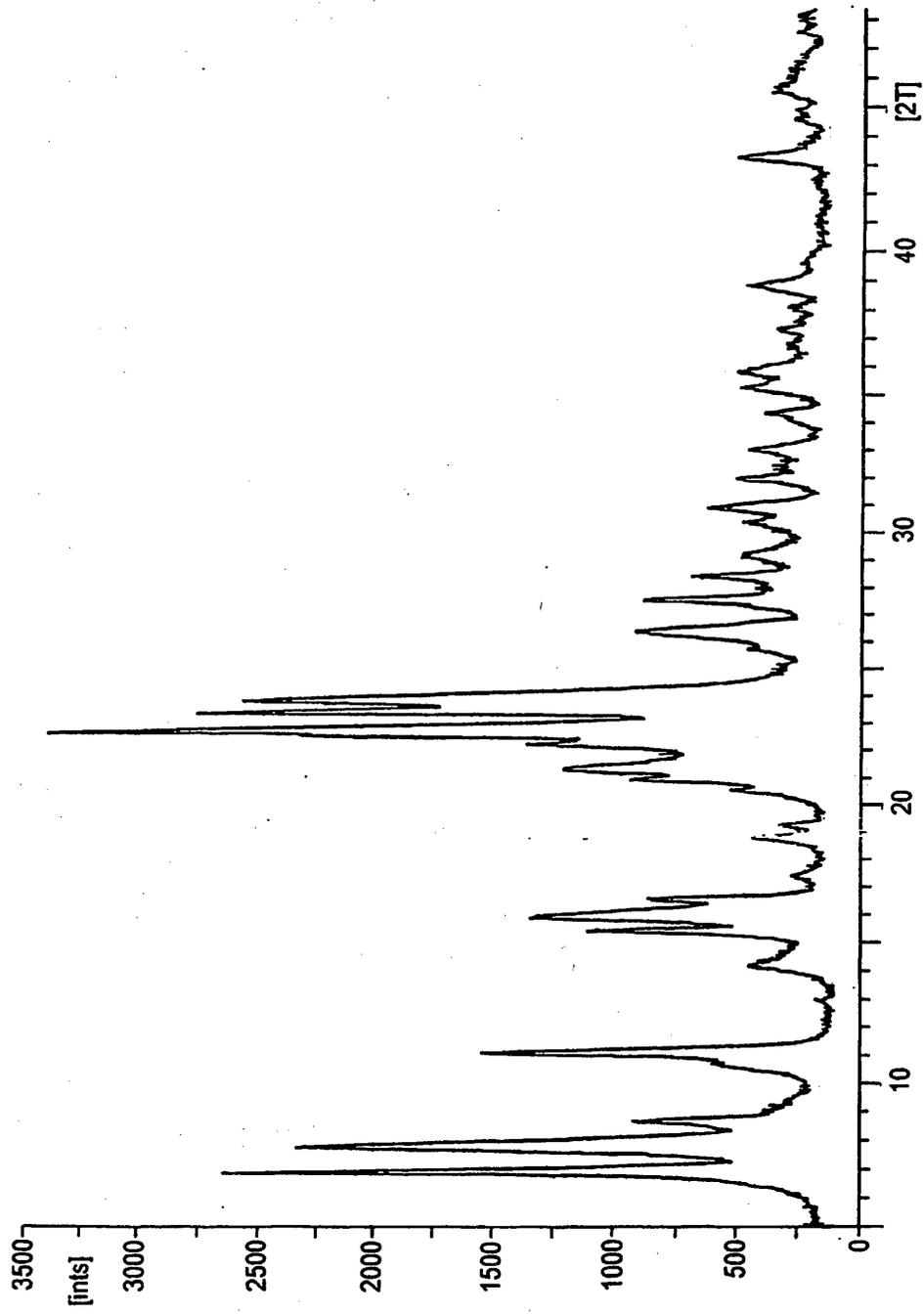


FIG. 2