

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 741**

51 Int. Cl.:

C10G 11/05 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2006 PCT/KR2006/002276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2007 WO07043741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2006 E 06768869 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 1931750**

54 Título: **Proceso para la producción de olefinas ligeras a partir de materia prima de hidrocarburo**

30 Prioridad:

07.10.2005 KR 20050094468

13.06.2006 KR 20060053069

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

07.07.2017

73 Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)

99, Seorin-dong Jongro-gu

Seoul 110-110, KR y

KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY (50.0%)

72 Inventor/es:

CHOI, SUN;

KIM, YONG SEUNG;

PARK, DEUK SOO;

KIM, SUK JOON;

YANG, IL MO;

KIM, HEE YOUNG;

PARK, YONG KI;

LEE, CHUL WEE;

CHOI, WON CHOON;

KO, KWANG AN y

KANG, NA YOUNG

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 622 741 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

Proceso para la producción de olefinas ligeras a partir de materia prima de hidrocarburo

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a un proceso para producir olefinas ligeras a partir de materia prima de hidrocarburo y, más en particular, a un proceso para producir olefinas ligeras a un alto rendimiento con alta selectividad a partir de materia prima de hidrocarburo usando un catalizador que, incluso en una atmósfera de alta temperatura y humedad, tiene una estructura relativamente estable, manteniendo de ese modo su actividad catalítica durante un largo periodo de tiempo, y muestra estabilidad hidrotérmica.

[Técnica anterior]

15 Las olefinas, particularmente las olefinas ligeras, tales como el etileno y el propileno, son ampliamente utilizadas en la industria química del petróleo.

Estas olefinas ligeras se producen, en general, mediante el craqueo térmico (craqueo con vapor) de nafta en presencia de vapor. La tecnología de craqueo con vapor se está mejorando en muchos campos para hacer frente a la alta temperatura del proceso y a una reducción del tiempo de residencia, así como para optimizar la eficacia energética. Sin embargo, no es fácil mejorar la eficacia energética solamente introduciendo sencillas mejoras en la tecnología de ingeniería, y actualmente el proceso de craqueo con vapor representa aproximadamente un 40 % de la energía total requerida en la industria química del petróleo. En consecuencia, para reducir la contaminación ambiental y aumentar la rentabilidad, existe la necesidad de tecnologías de proceso mejoradas para la optimización de la energía, la reducción del uso de materias primas, la minimización de la descarga de dióxido de carbono, etc. Además, la nafta ligera usada típicamente como materia prima es cara en comparación con la nafta total como se describe posteriormente y, por tanto, actuará necesariamente como limitación en el aumento de la rentabilidad. Particularmente, en la tecnología de craqueo con vapor, que se aplica en la actualidad, no solamente no es fácil controlar la composición de olefinas, sino que además la temperatura de reacción está a un nivel de 800-900 °C, lo que indica la necesidad de una gran cantidad de energía térmica. Por tanto, se ha sugerido la necesidad de mejorar la tecnología de craqueo con vapor.

Además, los compuestos de olefinas ligeras se pueden producir mediante un proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC). Este proceso de FCC es ampliamente conocido en la técnica como una tecnología de craqueo catalítico que usa un catalizador que tiene la forma de partículas finas y que se comporta como un fluido cuando se trata con vapor. Particularmente, se sabe que la tecnología de craqueo catalítico profundo (DCC) es un proceso desarrollado a partir de la modificación del proceso de FCC para aumentar el rendimiento de olefinas (principalmente, propileno) diferentes de la gasolina. En el proceso de FCC se usa una fracción más pesada que la nafta total usada en la presente invención, tal como un residuo de vacío, un residuo atmosférico o un aceite gaseoso, como materia prima.

Respecto a la producción de olefinas, además del craqueo con vapor descrito anteriormente y de los procesos de FCC, se han propuesto procesos de conversión de olefinas usando el craqueo catalítico. En la mayoría de estos procesos se usa ampliamente el catalizador HZSM-5 como catalizador ácido sólido. Sin embargo, en los procesos de craqueo catalítico convencionales que usan el catalizador ácido sólido, la temperatura de reacción es típicamente de al menos 650 °C, y al menos un 30 % del suministro de la reacción es vapor de agua. El catalizador ácido sólido poroso (por ejemplo, zeolita) usado en estos procesos de craqueo catalítico tiene problemas en cuanto a que, cuando se coloca en una atmósfera de vapor de más de 500 °C, la desaluminación de su estructura tetrahédrica causará la descomposición estructural del mismo y, al mismo tiempo, se reducirán los sitios ácidos del catalizador ácido sólido, dando como resultado una rápida reducción de la actividad catalítica y la reactividad.

En consecuencia, en los procesos de producción de olefinas ligeras convencionales descritos anteriormente, incluyendo el proceso de craqueo catalítico, se realizan activamente estudios para reducir la inestabilidad del catalizador y, por tanto, una reducción en el rendimiento del proceso, que se produce cuando el catalizador se coloca en una atmósfera severa de proceso de alta temperatura y humedad.

Con respecto a estos estudios, la patente de EE.UU. n.º 6.867.341 divulga un catalizador de craqueo de nafta obtenido controlando la distribución de átomos de aluminio y el tamaño de cristal de la zeolita, así como un proceso para el craqueo de nafta usando este catalizador. De acuerdo con la divulgación de dicha patente, el catalizador está diseñado de manera que la producción de compuestos aromáticos en la superficie de los poros se puede minimizar neutralizando químicamente el aluminio que está presente fuera de los poros, mientras que el etileno y el propileno, que tienen tamaños pequeños, se pueden producir más selectivamente aumentando la concentración de iones de aluminio dentro de los poros para aumentar el número de sitios ácidos. Por otra parte, como se divulga en dicha patente, cuando un catalizador de zeolita ferrierita obtenido mediante esta tecnología se usa en el craqueo catalítico, la reactividad del catalizador será excelente incluso en un entorno del proceso relativamente severo, tal como manteniendo el catalizador en una atmósfera con un 50 % vapor de agua a 690 °C durante 2 horas. Respecto a la

estabilidad hidrotérmica del catalizador, sin embargo, se espera que la estabilidad estructural y la reactividad del catalizador no se pueden garantizar cuando se trata con un 100 % de vapor de agua a 750 °C durante 24 horas.

5 La patente de EE.UU. n.º 6.835.863 divulga un proceso para producir olefinas ligeras mediante craqueo catalítico de nafta (punto de ebullición: 27-221 °C) usando un catalizador granulado que contiene un 5-75 % en peso de ZSM-5 y/o ZSM-11, un 25-95 % en peso de sílice o caolín y un 0,5-10 % en peso de fósforo. Sin embargo, no hay ninguna mención a la estabilidad hidrotérmica en un ambiente severo de alta temperatura y humedad.

10 La publicación de la patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 6-192135 divulga un proceso de craqueo catalítico para producir etileno y propileno a partir de nafta ligera que contiene parafina C₂₋₁₂ (densidad: 0,683 g/cc; composición: 42,7 % en peso de n-parafina, 36,1 % en peso de isoparafina, 0,1 % en peso de olefinas, 14,0 % en peso de nafteno y 7,1 % en peso de compuestos aromáticos; y distribución del componente de parafina: 0,1 % en peso de C₃, 5,2 % en peso de C₄, 18,7 % en peso de C₅, 19,0 % en peso de C₆, 15,2 % en peso de C₇, 13,5 % en peso de C₈, 6,1 % en peso de C₉, 0,1 % en peso de C₁₀ y 0,1 % en peso de C₁₁) usando los catalizadores HZSM-5 y HZSM-11 (proporción molar SiO₂/Al₂O₃: 150-300) a una temperatura de 620-750 °C y una WHSV de 1-200 h⁻¹. De acuerdo con la divulgación de dicha patente, en condiciones de reacción de 680 °C y una WHSV de 25 h⁻¹, se muestran una tasa de conversión de un 93,6 % en peso y una producción de etileno + propileno de un 44,9 % en peso. Sin embargo, el catalizador HZSM-5 o HZSM-11 se usa en la reacción de craqueo catalítico en un estado sin granular, y durante la reacción no se suministra vapor de agua o gas inerte. Por tanto, el catalizador tiene una excelente actividad inicial, pero hay una posibilidad de que el catalizador se inactive fácilmente. Por esta razón, se espera que la reactividad del catalizador en un entorno severo de alta temperatura y humedad se reduzca extraordinariamente.

25 Por otra parte, la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 6-199707 informa de que, en un proceso de craqueo catalítico para producir etileno y propileno como productos principales a partir de nafta ligera que contiene parafina C₂₋₁₂, el uso de un catalizador de zeolita protonada (SiO₂/Al₂O₃ = 20-500) cargado con 100 ppm de hierro (Fe) permite que se produzcan olefinas ligeras con buena selectividad. El catalizador tiene una excelente actividad inicial, ya que no se suministra vapor de agua o gas inerte durante la reacción, pero hay una posibilidad de que el catalizador se desactive fácilmente en una reacción de alta temperatura que implica vapor de agua. Por esta razón, se espera que la reactividad del catalizador en un entorno severo de alta temperatura y humedad se reduzca extraordinariamente.

35 La patente de EE.UU. n.º 6.080.303 se refiere a la mejora de la actividad catalítica de la zeolita por fosfato de aluminio y fósforo. Comprende tratar al menos una zeolita ácida de poro pequeño o medio con un compuesto de fósforo para formar una zeolita tratada con fósforo y combinar la zeolita tratada con fósforo con fosfato de aluminio (AlPO₄).

40 En consecuencia, hay una necesidad urgente de desarrollar un proceso en el que la actividad de reacción se mantenga incluso en un entorno de proceso severo de alta temperatura y humedad, de modo que las olefinas ligeras, tales como etileno y propileno, se puedan producir selectivamente con alta conversión y selectividad a partir de materia prima de reacción, particularmente nafta total.

[Divulgación]

45 [Problema técnico]

50 En consecuencia, los autores de la presente invención han llevado a cabo extensos estudios para resolver los problemas anteriores que se producen en la técnica anterior y, como resultado, descubrieron que cuando se usaba un catalizador específico con excelente estabilidad hidrotérmica, se podían producir olefinas ligeras a un alto rendimiento con alta selectividad a partir de materia prima de hidrocarburo sin una reducción en la reactividad del catalizador, incluso en un entorno de proceso severo. Sobre la base de este hecho, se ha completado la presente invención.

55 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso capaz de producir selectivamente olefinas ligeras, tales como etileno y propileno, en un alto rendimiento con alta selectividad a partir de materia prima de hidrocarburo, particularmente nafta total, incluso en un entorno severo de alta temperatura y humedad.

60 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso en el que se mantiene una alta actividad de craqueo, incluso a una temperatura inferior a la temperatura de reacción requerida en el proceso de craqueo térmico anterior para la producción de olefinas ligeras, de modo que las olefinas ligeras se pueden producir con alta selectividad y conversión a partir de materia prima de hidrocarburo.

[Solución técnica]

65 Para conseguir los objetivos anteriores, la presente invención proporciona un proceso como se describe en la reivindicación 1.

En el proceso según la invención, la materia prima es nafta total o queroseno, y preferentemente nafta que contiene hidrocarburos C₂₋₁₅.

5 Preferentemente, el contenido total de los componentes de parafina (n-parafina e isoparafina) en la nafta total es de un 60-90 % en peso y el contenido de olefinas en la nafta es de menos de un 20 % en peso.

Además, el proceso según la invención puede comprender además las etapas de mezclar los hidrocarburos C₄₋₅ que quedan después de la separación y la recuperación de las olefinas ligeras en la etapa (c) con nafta y proporcionar la mezcla de hidrocarburos C₄₋₅/nafta como materia prima.

10 Por otra parte, si el reactor es un reactor de lecho fijo, la reacción se llevará a cabo preferentemente a una temperatura de 500-750 °C, una proporción ponderal hidrocarburo/vapor de agua de 0,01-10 y una velocidad espacial de 0,1-20 h⁻¹.

15 Si el reactor es un reactor de lecho fluidizado, la reacción se llevará a cabo preferentemente a una temperatura de 500-750 °C, una proporción ponderal hidrocarburo/vapor de agua de 0,01-10, una proporción ponderal catalizador/hidrocarburo de 1-50 y un tiempo de residencia del hidrocarburo de 0,1-600 segundos.

20 Por otra parte, si el catalizador se usa después del tratamiento con vapor en una atmósfera de un 100 % de vapor de agua a 750 °C durante 24 horas, el contenido total de etileno y propileno en el efluente de la zona de reacción será de más de un 30 % en peso y la proporción ponderal etileno/propileno será de 0,25-1,5.

[Efectos ventajosos]

25 De acuerdo con la presente invención, el uso de un determinado catalizador con estabilidad hidrotérmica muestra un excelente rendimiento de reacción en la producción selectiva de olefinas ligeras en alto rendimiento con alta selectividad a partir de hidrocarburos, particularmente nafta total, incluso en un entorno de proceso severo de alta temperatura y humedad. Particularmente, el proceso según la invención es muy útil porque puede mantener una alta actividad de craqueo, incluso a una temperatura menor que la temperatura de reacción requerida en el craqueo térmico anterior para la producción de olefinas ligeras y, por tanto, puede producir olefinas ligeras con alta selectividad y conversión a partir de la materia prima de hidrocarburo.

[Descripción de los dibujos]

35 La figura 1 muestra esquemáticamente un sistema para medir la actividad de reacción de un catalizador durante la producción de olefinas ligeras de acuerdo con los Ejemplos de la presente invención y los Ejemplos comparativos.

[Mejor modo]

40 A continuación en el presente documento se describirá en más detalle la presente invención.

45 Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el uso del catalizador de tamiz molecular poroso con estabilidad hidrotérmica permite que se produzcan selectivamente olefinas ligeras a un alto rendimiento con alta selectividad a partir de materia prima de hidrocarburo, en particular nafta total.

El catalizador de tamiz molecular poroso usado en el proceso según la invención para la producción de olefinas ligeras consiste en un producto obtenido mediante la evaporación de agua de una mezcla de materia prima que comprende 100 partes en peso de un tamiz molecular con una estructura de grupos -Si-OH-Al-, 0,01-5,0 partes en peso de una sal metálica insoluble en agua y 0,05-17,0 partes en peso de un compuesto de fosfato. Cuando este producto se usa como catalizador para la producción de olefinas ligeras, puede mostrar una excelente estabilidad hidrotérmica, actividad de reacción y selectividad, al tiempo que aumenta la rentabilidad. El catalizador de tamiz molecular poroso se puede preparar para que tenga las propiedades físicas y químicas deseadas seleccionado y ajustando adecuadamente el tipo de material de partida para un modificador, la proporción de composición de cada componente, la cantidad de carga, el pH y la temperatura de la solución durante la carga, etc. Durante el proceso de preparación del catalizador, se consideran los siguientes detalles técnicos:

60 (1) la tecnología de modificación selectiva únicamente de los poros de la superficie de un tamiz molecular con un compuesto de fosfato que está presente en forma de un ión seleccionado de un ión monohidrogenofosfato, un ión dihidrogenofosfato y un ión fosfato;

(2) la tecnología de uso de una sal metálica insoluble en agua para prevenir el intercambio iónico de protones en el tamiz molecular con una gran cantidad de iones de metal disueltos y, al mismo tiempo, para estabilizar un compuesto de fosfato que modifica el tamiz molecular; y

65 (3) la tecnología de estabilización de un tamiz molecular modificado con un compuesto de fosfato y un metal

mediante evaporación del agua.

Con estos antecedentes técnicos, se puede usar cualquier soporte para el catalizador si es un tamiz molecular que contiene una estructura de grupos -Si-OH-Al-.

5 Es preferente usar uno seleccionado de tamices moleculares mesoporosos con un tamaño de poro de 10-100 Å y una proporción molar Si/Al de 1-300 y preferentemente de aproximadamente 25-80, incluyendo zeolitas con un tamaño de poro de 4-10 Å.

10 Entre ellos, son más preferentes ZSM-5, ferrierita, ZSM-11, mordenita, beta-zeolita, MCM-22, L-zeolita, MCM-41, SBA-15 y/o Y-zeolita, cuyas propiedades generales ya son ampliamente conocidas en la técnica.

15 Como se usa en el presente documento, el término 'sal metálica insoluble en agua' se refiere a una sal metálica con un producto de solubilidad (Ksp) de menos de 10^{-4} , es decir, una pKsp de más de 4. Un ejemplo de esta sal metálica puede ser un óxido, hidróxido, carbonato u oxalato de un metal con un estado de oxidación de más de +2. Preferentemente, la sal metálica es un óxido, hidróxido, carbonato u oxalato de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos, metales de transición y metales pesados con un estado de oxidación de +3 a +5.

20 Preferentemente, los metales alcalinotérreos pueden incluir Mg, Ca, Sr y Ba, los metales de transición pueden incluir Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, y los metales pesados pueden incluir B, Al, Ga, In, Ti, Sn, Pb, Sb y Bi.

25 Por otra parte, el compuesto de fosfato no está específicamente limitado si es uno conocido en la técnica. Sin embargo, debido a que el uso de ácido fosfórico como compuesto de fosfato tiene la desventaja de que reduce la cristalinidad de un material poroso, también se pueden usar derivados de alquil fosfina en lugar de ácido fosfórico, pero tienen el problema de que no son adecuados para su uso en la producción en masa, ya que son poco económicos y no son fáciles de manipular. Por esta razón, es preferente usar ácido fosfórico, fosfato de amonio $[(NH_4)_3PO_4, (NH_4)_2HPO_4, (NH_4)H_2PO_4]$ o fosfato de alquilo como compuesto de fosfato.

30 En general, se sabe que las constantes de disociación ácida pKa(1), pKa(2) y pKa(3) del ácido fosfórico (H_3PO_4) son 2,2, 7,2 y 12,3, respectivamente, y que el ácido fosfórico está presente como un ión monohidrogenofosfato ($[HPO_4]^{2-}$), un ión dihidrogenofosfato ($[H_2PO_4]^-$) y un ión fosfato ($[PO_4]^{3-}$) a pH 2,2, 7,2 y 12,3, respectivamente. Por tanto, será evidente que las especies químicas deseadas de los iones fosfato se pueden formar selectivamente ajustando adecuadamente el pH de una solución acuosa que contiene el compuesto de fosfato.

35 El catalizador de tamiz molecular poroso formado a partir de la composición descrita anteriormente se modifica con un compuesto seleccionado de compuestos representados por las siguientes fórmulas 1 a 3:

40 [Fórmula 1] $M_x(HPO_4)_y$, en la que M es un metal, x es 1, e y es un número entero de 2 a 6;

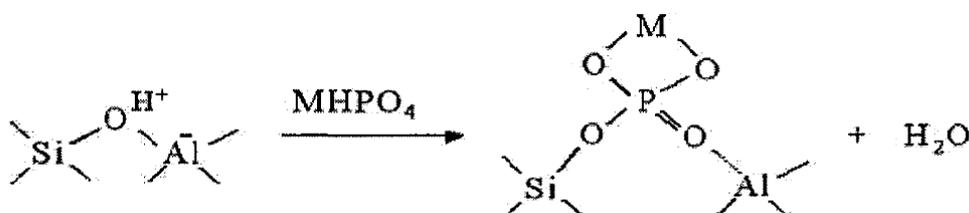
[Fórmula 2] $M_x(HPO_4)_y$, en la que M es un metal, x es 2, e y es un número entero de 2 a 6; y

[Fórmula 3] $M_x(HPO_4)_y$, en la que M es un metal, x es 3, e y es un número entero de 2 a 6.

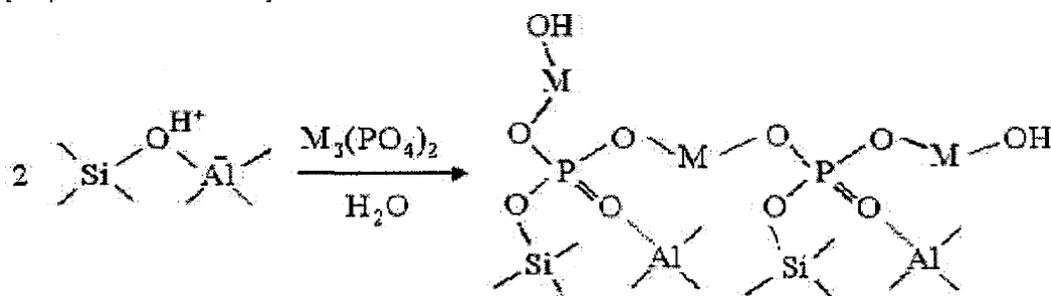
45 En consecuencia, los sitios ácidos expuestos fuera de los poros del tamiz molecular poroso se modifican selectivamente con un modificador que tiene estabilidades físicas y químicas en una atmósfera de alta temperatura y humedad, de modo que la superficie de la zeolita se puede proteger de la desaluminación.

50 Aunque la descripción para la preparación del catalizador de tamiz molecular no se limita a una determinada teoría, se cree que los grupos -Si-OH-Al- que forman el tamiz molecular se modifican con la estructura compuesta de compuesto de fosfato y metal como se muestra en los siguientes esquemas de reacción 1 y 2, para condensarlos con el protón de zeolita de manera que un grupo =P=O estabiliza el Al inestable mientras que dos grupos -OH se estabilizan con el metal, por lo que la estructura marco se mantiene de forma relativamente estable incluso en una atmósfera de alta temperatura y humedad:

55 [Esquema de reacción 1]



[Esquema de reacción 2]



Un método para preparar el catalizador de tamiz molecular poroso se puede dividir en términos generales en dos métodos e implican la etapa de retirar el agua contenida en la mezcla de materia prima descrita anteriormente por un proceso de evaporación selectiva para recuperar un producto sólido.

A continuación en el presente documento se describirá el método de preparación del catalizador de acuerdo con un modo de realización preferente de la presente invención.

(1) El compuesto de fosfato se añade y se mezcla con una suspensión acuosa que contiene la sal metálica insoluble en agua. La mezcla se ajusta a un pH adecuado usando una solución acuosa alcalina o ácida convencional, tal como NaOH, KOH, NH₄OH, HCl o HNO₃ y se agita a una temperatura de aproximadamente 20-60 °C y preferentemente de aproximadamente 40-50 °C, durante aproximadamente 30 minutos a 3 horas, y preferentemente de aproximadamente 1 a 3 horas, de modo que el compuesto de fosfato está presente en forma de un ión seleccionado de un ión monohidrogenofosfato, un ión dihidrogenofosfato y un ión fosfato, en la solución acuosa.

Particularmente, es preferente que la mezcla se ajuste a un intervalo de pH deseado para que en la solución acuosa se forme únicamente una especie química de ión fosfato que existe en este intervalo de pH. A saber, si no se alcanza un intervalo de pH específico, en la solución acuosa coexistirán una o más especies de iones fosfato de modo que la especie química de modificación de la superficie de poro del tamiz molecular no será uniforme, haciendo, por tanto, que sea difícil garantizar la durabilidad del catalizador modificado.

(2) A la mezcla de la parte (1) se añade un tamiz molecular con una estructura de grupos -Si-OH-Al-. La mezcla resultante se agita a una temperatura preferentemente de aproximadamente 10-90 °C y más preferentemente de aproximadamente 50-70 °C, en un intervalo de pH específico correspondiente al propósito, hasta que el agua de la suspensión acuosa se evapora completamente. Por tanto, la especie de iones fosfato que modifica el tamiz molecular se estabiliza con iones metálicos, mientras se retira el agua presente en la suspensión. Entonces, se realiza la filtración a vacío para recuperar el producto sólido. De esta manera, se prepara el catalizador de tamiz molecular que tiene la estructura -Si-OH-Al- modificada con la sal metálica de fosfato.

Por otra parte, la composición de la mezcla de materia prima usada en la preparación del catalizador es como sigue: 100 partes en peso del tamiz molecular que tiene la estructura -Si-OH-Al-; 0,01-5,0 partes en peso de la sal metálica insoluble en agua y 0,05-17,0 partes en peso del compuesto de fosfato.

Ahora se describirá el método de preparación del catalizador de acuerdo con otro modo de realización de la presente invención.

(1) Un compuesto de fosfato se añade y se mezcla con una suspensión acuosa que contiene la sal metálica insoluble en agua. La mezcla se ajusta a un pH adecuado usando una solución acuosa alcalina o ácida convencional, tal como NaOH, KOH, NH₄OH, HCl o HNO₃ y se agita a una temperatura de aproximadamente 20-60 °C, y preferentemente de aproximadamente 40-50 °C, durante aproximadamente 30 minutos a 3 horas, y preferentemente de aproximadamente 1 a 3 horas, de modo que el compuesto de fosfato existe en forma de un ión seleccionado de un ión monohidrogenofosfato, un ión dihidrogenofosfato y un ión fosfato, en la suspensión acuosa. Entonces, la suspensión acuosa se somete a evaporación del agua a una temperatura preferentemente de 10-90 °C y más preferentemente de 50-70 °C, en un intervalo de pH específico adecuado para el propósito, hasta que el agua de la suspensión acuosa se evapora completamente. Entonces, el producto sólido se filtra a vacío y se lava para separar un primer producto sólido. De esta manera, se prepara la sal metálica de fosfato insoluble en agua.

(2) El primer producto sólido de la parte (1) se añade y se mezcla con una solución acuosa que contiene un tamiz molecular con una estructura de grupos -Si-OH-Al-. La mezcla resultante se agita a una temperatura preferentemente de aproximadamente 20-60 °C, y más preferentemente de aproximadamente 40-50 °C, durante aproximadamente 30 minutos a 7 horas y preferentemente durante aproximadamente 1 a 5 horas, hasta que el agua

de la mezcla se evapora completamente. Entonces, el producto sólido restante se filtra a vacío para separar un segundo producto sólido. De esta manera, se prepara el catalizador de tamiz molecular que tiene la estructura -Si-OH-Al- modificada con la sal metálica de fosfato.

5 Por otra parte, la mezcla de materia prima usada en la preparación del catalizador se usa de tal manera controlada que la composición de la mezcla de materia prima es la siguiente: 100 partes en peso del tamiz molecular que tiene la estructura -Si-OH-Al-; 0,01-5,0 partes en peso de la sal metálica insoluble en agua y 0,05-17,0 partes en peso del compuesto de fosfato. Particularmente, es preferente en términos del efecto deseado que el primer producto sólido se use en una cantidad de 0,01-20,0 partes en peso basado en 100 partes en peso del tamiz molecular.

10 En los métodos descritos anteriormente de la preparación del catalizador, es necesario encontrar condiciones en las que los iones metálicos formados mediante la disolución de algo de la sal metálica en la solución acuosa pueden estabilizar únicamente la especie de ión fosfato modificada sin intercambio iónico con el protón del tamiz molecular. De lo contrario, los iones metálicos disueltos se intercambiarán con el protón del tamiz molecular para reducir el número de sitios ácidos, dando como resultado una reducción de la reactividad de los catalizadores modificados.

15 En consecuencia, como se describe anteriormente, mediante el uso de una sal metálica insoluble en agua que tiene un producto de solubilidad de menos de 10^{-4} en solución acuosa y, preferentemente, un óxido, hidróxido, carbonato u oxalato de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos, metales de transición y metales pesados con un estado de oxidación de +3 a +5, es posible prevenir sustancialmente el fenómeno de intercambio iónico con el protón del tamiz molecular mediante la presencia de una gran cantidad de iones metálicos, que es un problema en el caso del uso de sales metálicas solubles en agua y, al mismo tiempo, es posible maximizar el efecto de estabilizar los iones fosfato modificados con los iones metálicos deseados.

20 Por otra parte, la mezcla de materia prima de la suspensión acuosa para la preparación del catalizador se debe mantener a la siguiente composición: 100 partes en peso del tamiz molecular; 0,01-5,0 partes en peso de la sal metálica insoluble en agua y 0,05-17,0 partes en peso del compuesto de fosfato. Si la composición de la mezcla de materia prima está fuera del intervalo de composición especificado, los poros de la superficie del tamiz molecular no se modificarán selectivamente con el modificador, y el número de sitios ácidos se reducirá bastante, lo que da lugar a una reducción en la actividad catalítica. Particularmente, la proporción molar entre la sal metálica insoluble en agua y el compuesto de fosfato es 1,0:0,3-10,0 y preferentemente 1,0:0,7-5,0. Si la proporción molar entre el compuesto de fosfato y la sal metálica insoluble en agua es de menos de 0,3, habrá un problema porque los iones metálicos innecesarios están presentes en exceso, de modo que se reduce el número de sitios ácidos en el tamiz molecular, lo que da lugar a una reducción en la reactividad del catalizador modificado. Por otra parte, si la proporción entre el compuesto de fosfato y la sal metálica insoluble en agua es de más de 10,0, habrá un problema porque la estructura del tamiz molecular no se modifica suficientemente, por lo que la estabilidad hidrotérmica del tamiz molecular modificado llega a ser escasa.

25 A continuación en el presente documento se describirá el proceso según la invención para producir olefinas ligeras a partir de materia prima de hidrocarburo usando el catalizador de tamiz molecular poroso descrito anteriormente, en el que se requiere necesariamente la estabilidad hidrotérmica del catalizador en un entorno severo de alta temperatura y humedad.

30 Como materia prima de hidrocarburo, se puede usar nafta total o queroseno. Más preferentemente, se puede usar nafta total que tiene hidrocarburos C_{2-15} . La reacción del proceso más adecuada para esta materia prima de hidrocarburo puede ser la reacción de craqueo catalítico, pero no se limita específicamente a la misma.

35 Los ejemplos de la materia prima que se puede usar en la presente invención incluyen, además de nafta total, nafta ligera cara usada en un proceso de craqueo con vapor para la producción de olefinas ligeras y materia prima que contiene olefinas típicamente usada en una pluralidad de procesos de craqueo catalítico y fracciones pesadas C_{20-30} que se han usado en el proceso de FCC anterior.

40 Entre ellos, la nafta total es una fracción que contiene hidrocarburos C_{2-12} producidos directamente en los procesos de refinado de petróleo crudo y contiene parafinas (n-parafina e isoparafina), nafteno, compuestos aromáticos, etc. y puede contener a veces compuestos de olefina. En general, cuanto mayor es el contenido de componentes de parafina en la nafta, más ligera se volverá la nafta y, por otra parte, cuanto menor es el contenido de componentes de parafina, más pesada se volverá la nafta.

45 De acuerdo con la presente invención, la materia prima se selecciona teniendo en cuenta el rendimiento, la rentabilidad, etc. Bajo esta consideración, la nafta total se puede usar cuando el contenido total de componentes de parafina (n-parafina e isoparafina) es de un 60-90 % en peso, más preferentemente de un 60-80 % en peso y lo más preferentemente de un 60-70 % en peso. Además, la nafta seleccionada puede contener olefinas en una cantidad de menos de un 20 % en peso, preferentemente de menos de un 10 % en peso y lo más preferentemente de menos de un 5 % en peso. La Tabla 1 a continuación muestra una composición de materia prima ilustrativa (unidad: % en peso) que se puede usar en la presente invención.

Además, en la presente invención, la materia prima de nafta también se puede usar en una mezcla con hidrocarburos C₄₋₅ que quedan después de la separación y recuperación de olefinas ligeras y productos pesados del efluente de una zona de reacción que contiene el catalizador.

5 [Tabla 1]

	n-parafina	isoparafina	nafteno	compuestos aromáticos	olefinas
Nafta	31,7 %	53,0 %	9,3 %	2,7 %	3,3 %

En la presente invención, la zona de reacción puede comprender al menos un reactor y preferentemente un reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado. En el reactor, la materia prima se convierte en una gran cantidad de olefinas ligeras mediante una reacción de conversión (por ejemplo, una reacción de craqueo catalítico) con el catalizador según la invención.

En general, la actividad catalítica depende en gran medida de la temperatura de reacción, la velocidad espacial, la proporción ponderal nafta/vapor de agua, etc. En este caso, se deben presentar condiciones de reacción determinadas con las siguientes consideraciones: la temperatura más baja posible para minimizar el consumo de energía, la conversión óptima, la producción de olefina óptima, la minimización de la desactivación del catalizador provocada por la producción de coque, etc. De acuerdo con un modo de realización preferente de la presente invención, la temperatura de reacción es de aproximadamente 500-750 °C, preferentemente de aproximadamente 600-700 °C y más preferentemente de aproximadamente 610-680 °C. Además, la proporción ponderal hidrocarburo/vapor de agua es de aproximadamente 0,01-10, preferentemente de aproximadamente 0,1-2,0 y más preferentemente de aproximadamente 0,3-1,0.

Si se usa el reactor de lecho fijo, la velocidad espacial será de aproximadamente 0,1-20 h⁻¹, preferentemente de aproximadamente 0,3-10 h⁻¹ y más preferentemente de aproximadamente 0,5-4 h⁻¹. Además, si se usa el reactor de lecho fluidizado, la proporción ponderal catalizador/hidrocarburo será de aproximadamente 1-50, preferentemente de aproximadamente 5-30 y más preferentemente de aproximadamente 10-20, y el tiempo de residencia de los hidrocarburos será de aproximadamente 0,1-600 segundos, preferentemente de aproximadamente 0,5-120 segundos y más preferentemente de aproximadamente 1-20 segundos.

Por otra parte, para examinar si el catalizador de tamiz molecular de acuerdo con la presente invención puede mantener su actividad catalítica en alguna medida incluso en un entorno severo o si se desactiva en este entorno, el catalizador según la invención se expone a vapor en una atmósfera de un 100 % de vapor de agua a 750 °C durante 24 horas. A saber, si el catalizador según la invención se usa después de la exposición a vapor en la atmósfera descrita anteriormente, el contenido de olefinas ligeras (es decir, etileno y propileno) en el efluente de dicha zona de reacción será preferentemente de más de aproximadamente un 30 % en peso, más preferentemente de más de aproximadamente un 35 % en peso y lo más preferentemente de más de aproximadamente un 40 % en peso. En este caso, la proporción ponderal etileno/propileno es preferentemente de aproximadamente 0,25-1,5, más preferentemente de 0,5-1,4 y lo más preferentemente de 0,7-1,3, lo que indica que el propileno se produce en una cantidad relativamente grande.

40 [Modo para la invención]

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle mediante ejemplos. Se debe entender, sin embargo, que estos ejemplos no se interpretan como limitantes del alcance de la presente invención.

45 Ejemplo 1

A) Preparación del catalizador

50 A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Zeolyst) con una proporción molar Si/Al de 25 y 0,55 g de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄ al 85 %), y se agitó durante 20 minutos. A la solución agitada se le añadió 0,36 g de Mg(OH)₂ y la mezcla se ajustó hasta un pH de 7-8 usando agua amoniacal, seguido de agitación a una temperatura de aproximadamente 45 °C durante aproximadamente 20 minutos. A continuación, la mezcla se agitó a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente y, entonces, se usó filtración a vacío para separar el producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador Mg-HPO₄-HZSM-5.

B) Etapa de exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

60 Para evaluar la estabilidad hidrotérmica del catalizador, el catalizador se mantuvo en una atmósfera de un 100 % de vapor de agua a 750 °C durante 24 horas.

C) Producción de olefinas ligeras

Como se muestra en la figura 1, un sistema para medir la actividad del catalizador durante la producción de olefinas ligeras comprende un dispositivo de suministro de nafta 4, un dispositivo de alimentación de agua 3, reactores de lecho fijo 5 y 5' y un dispositivo de evaluación de la actividad, que están conectados de forma integral entre sí. En este caso, la nafta especificada en la Tabla 1 anterior se usó como materia prima. La nafta y el agua suministrada por una bomba de inyección de líquidos se mezclaron entre sí en un precalentador (no mostrado) a 300 °C y se mezclaron con 6 ml/min de He y 3 ml/min de N₂ suministrados por los dispositivos de suministro de helio 2 y 2' y los dispositivos de suministro de nitrógeno 1 y 1', respectivamente, y la mezcla se llevó a los reactores de lecho fijo 5 y 5'. En este momento, la cantidad y tasa de cada gas se controlaron con un regulador de flujo (no mostrado). Los reactores de lecho fijo se dividen en un reactor interno y un reactor externo, en los que el reactor externo, un reactor Inconel, se fabricó en un tamaño de 38 cm de longitud y 4,6 cm de diámetro externo, y el reactor interno de acero inoxidable se fabricó en un tamaño de 20 cm de longitud y 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro externo. La temperatura dentro de los reactores se indicó mediante los dispositivos de salida de temperatura 7 y 7', y las condiciones de reacción se controlaron mediante los controladores PID (8 y 8' NP200; Han Young Electronics Co., Ltd, Corea).

El gas suministrado a los reactores se pasó a través del reactor interno y después se pasó a través del reactor externo, a través del que fluían 40 ml/min de He. La parte inferior del reactor interno se llenó con el catalizador. El gas mezclado se craqueó catalíticamente a través de las capas de catalizador 6 y 6' y, después de la reacción, el producto en fase de vapor 12 se cuantificó en línea mediante cromatografía de gases 11 (Modelo: HP 6890N). El producto en fase líquida restante 13 se pasó a través de los condensadores 9 y 9' se recuperó en los tanques de almacenamiento 10 y 10' y se cuantificó mediante cromatografía de gases (Modelo: DS 6200; no mostrado). La cantidad de catalizador usada en la reacción de craqueo catalítico fue de 0,5 g, la cantidad de suministro de nafta y de agua fue de 0,5 g/h en ambos casos y la reacción se llevó a cabo a 675 °C.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno se muestran en la Tabla 3 a continuación.

30 Ejemplo 2

A) Preparación del catalizador

A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Zeolyst) con una proporción molar Si/Al de 25 y 0,26 g de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄ al 85 %), y se agitó durante aproximadamente 20 minutos. A la solución agitada se le añadió 0,08 g de Mg(OH)₂ y la mezcla se ajustó hasta un pH de 2-3 usando una solución acuosa de ácido nítrico, seguido de agitación a aproximadamente 45 °C durante aproximadamente 20 minutos. Después de agitar la mezcla a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente, se realizó la filtración a vacío para separar el producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador Mg-H₂PO₄-HZSM-5.

B) Etapa de exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

La producción de olefinas ligeras se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplo 3

55 A) Preparación del catalizador

La suspensión que comprende 6,6 kg del Mg-H₂PO₄-HZSM-5 preparado en la parte (A) del Ejemplo 2, 0,7 kg de Y-zeolita y 3 kg de un aglutinante de alúmina se agitó, seguido de secado por pulverización, preparando, por tanto, un catalizador granulado con un tamaño promedio de partícula de 80 μm.

B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

65 C) Producción de olefinas ligeras

En este ejemplo, se usó un sistema de reacción de lecho fluidizado para medir la actividad del catalizador durante la producción de olefinas ligeras. El sistema de reacción de lecho fluidizado comprende un reactor de columna ascendente, un regenerador, un separador y un estabilizador. El reactor de columna ascendente es de 2,5 m de altura y 1 cm de diámetro, el regenerador es de 1,5 m de altura y 12 cm de diámetro, el separador es 2 m de altura y 10 cm de diámetro y el estabilizador es de 1,7 m de altura y 15 cm de diámetro.

Como materia prima, se usó la nafta especificada en la Tabla 1.

En la entrada de la columna ascendente, la materia prima, el vapor de agua y el catalizador se suministran y se mezclan entre sí, de manera que la materia prima se suministra en 133 g/h a 400 °C, el vapor de agua se suministra en 45 g/h a 400 °C y el catalizador se suministra en 5320 g/h a 725 °C. Durante el paso de la mezcla a través de la columna ascendente, se produce una reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado y la salida de la columna ascendente tiene una temperatura de 675 °C. La mezcla que pasa a través de la columna ascendente se separa en el catalizador y una fracción en el separador a 500 °C. El catalizador separado se recicla llevándose al regenerador, y la fracción fluye hasta el estabilizador. El catalizador introducido en el regenerador se regenera en contacto con el aire a 725 °C y el catalizador regenerado se suministra de nuevo a la columna ascendente. La fracción suministrada al estabilizador se separa en un componente gaseoso y un componente líquido a -10 °C.

El análisis de las fracciones de componente gaseoso y de componente líquido producidas por la reacción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

25 Ejemplo 4

A) Preparación del catalizador

A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Zeolyst) con una proporción molar Si/Al de 25 y 0,18 g de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 al 85 %), y se agitó durante aproximadamente 20 minutos. A la solución agitada se le añadió 0,146 g de $Mg(OH)_2$ y la mezcla se ajustó hasta un pH de 12-13 usando agua amoniacal, seguido de agitación a aproximadamente 45 °C durante aproximadamente 20 minutos. Después de agitar la mezcla a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente, se realizó la filtración a vacío para separar el producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador $Mg-PO_4$ -HZSM-5.

B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplos 5 a 10

50 A) Preparación de catalizadores

Los catalizadores se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque la composición de la mezcla de materia prima se cambió como se muestra en la Tabla 2 a continuación.

55 B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

65 Ejemplo comparativo 1

A) Preparación del catalizador

5 Un catalizador HZSM-5 se preparó calcinando 10 g de HZSM-5 (Si/Al = 25; Zeolyst) en aire a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante 5 horas.

B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

10 No se llevó a cabo la exposición a vapor.

C) Producción de olefinas ligeras

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

15 Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplo comparativo 2

20 A) Preparación de catalizadores

Un catalizador HZSM-5 se preparó calcinando 10 g de HZSM-5 (Si/Al = 25; Zeolyst) en aire a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante 5 horas.

25 B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

30 Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

35 Ejemplo comparativo 3

A) Preparación del catalizador

40 A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Si/Al = 25; Zeolyst) y 0,15 g de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄ al 85 %). La mezcla se ajustó hasta un pH de 7-8 usando agua amoniacal, y luego se agitó a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente. Entonces, se realizó la filtración a vacío para separar el producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador HPO₄-HZSM-5.

45 B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

50 C) Producción de olefinas ligeras

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

55 Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplo comparativo 4

60 A) Preparación del catalizador

A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Si/Al = 25; Zeolyst) y 1,4 g de La(NO₃)₃ · xH₂O. La mezcla se agitó a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente. El material restante se filtró a vacío para separar un producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador La-HZSM-5.

65 B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

5

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

10

Ejemplo comparativo 5

A) Preparación del catalizador

15

A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Si/Al = 25; Zeolyst) y 0,74 g de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 al 85 %) y se agitó durante aproximadamente 20 minutos. A la solución se le añadió 1,40 g de $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ y la mezcla se ajustó hasta un pH de 7-8, seguido de agitación a una temperatura de aproximadamente 45 °C durante 20 minutos. Después de agitar la mezcla a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente, el material restante se filtró a vacío para separar el producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador La- H_3PO_4 -HZSM-5.

20

B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

25

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

30

Esto se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

35

Ejemplo comparativo 6

A) Preparación del catalizador

40

A 100 ml de agua destilada se añadieron 10 g de HZSM-5 (Si/Al = 25; Zeolyst) y 0,55 g de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 al 85 %), seguido de agitación durante 20 minutos. A la solución agitada se le añadió 1,58 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y la mezcla se ajustó hasta un pH de 7-8 usando agua amoniacal, y luego se agitó a una temperatura de aproximadamente 45 °C durante aproximadamente 20 minutos. Después de agitar la mezcla a aproximadamente 50 °C hasta que el agua se evaporó completamente, se usó la filtración a vacío para separar el producto sólido. El producto sólido separado se calcinó en aire a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante 5 horas, preparando, por tanto, un catalizador Mg- H_3PO_4 -HZSM-5.

45

B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

La exposición a vapor se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

50

C) Producción de olefinas ligeras

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

55

Ejemplo comparativo 7

A) Preparación del catalizador

60

Se preparó un catalizador de acuerdo con un método descrito en la patente de EE.UU. n.º 6.211.104 B1. El catalizador se preparó de la siguiente manera específica. A 40 g de una solución de ácido fosfórico al 85 % y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en agua destilada se le añadió 20 g de NH_4 -ZSM-5 y se cargó con los iones metálicos, seguido de agitación. Luego, el tamiz molecular cargado se secó en un horno a 120 °C y, finalmente, se calcinó a 550 °C durante 2 horas.

65

B) Exposición a vapor para la evaluación de la estabilidad hidrotérmica

El catalizador se expuso a vapor de la misma manera que en el Ejemplo 1.

C) Producción de olefinas ligeras

Esto se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos para la conversión, la selectividad para olefinas ligeras (etileno y propileno) en el producto de reacción y la proporción ponderal etileno/propileno, se muestran en la Tabla 3 a continuación.

[Tabla 2]

	Composición (% en peso)			
	Zeolitas	Sales de metal alcalinotérreo	Sales de metal de transición/pesado	Especie de fosfato
Ejemplo 1	HZSM-5	Mg(OH) ₂ (1,5)	-	HPO ₄ (1,5)
Ejemplo 2	HZSM-5	Mg(OH) ₂ (1,5)	-	H ₂ PO ₄ (1,5)
Ejemplo 3	HZSM-5	Mg(OH) ₂ (1,5)	-	H ₂ PO ₄ (1,5)
Ejemplo 4	HZSM-5	Mg(OH) ₂ (1,5)	-	PO ₄ (1,5)
Ejemplo 5	HZSM-5	MgCO ₃ (1,5)	-	HPO ₄ (1,5)
Ejemplo 6	HZSM-5	Ca(C ₂ O ₄) (1,5)	-	HPO ₄ (1,5)
Ejemplo 7	HZSM-5	-	Ce ₂ O ₃ (2,0)	HPO ₄ (2,0)
Ejemplo 8	HZSM-5	BaCO ₃ (1,5)	-	H ₂ PO ₄ (1,5)
Ejemplo 9	HZSM-5	-	La ₂ O ₃ (1,7)	HPO ₄ (1,7)
Ejemplo 10	HZSM-11	-	Fe(C ₂ O ₄) (2,0)	HPO ₄ (2,0)
Ejemplo comparativo 1	HZSM-5	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	HZSM-5	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	HZSM-5	-	-	HPO ₄ (1,5)
Ejemplo comparativo 4	HZSM-5	-	La(NO ₃) ₃ · xH ₂ O (6,0)	-
Ejemplo comparativo 5	HZSM-5	-	La(NO ₃) ₃ · xH ₂ O (6,0)	HPO ₄ (2,0)
Ejemplo comparativo 6	HZSM-5	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (1,5)	-	HPO ₄ (1,5)
Ejemplo comparativo 7	HZSM-5	MgCl ₂ · 6H ₂ O (3,0)	-	P (3,0)

[Tabla 3]

	Resultados de la reacción de craqueo catalítico (unidad: % en peso)				
	Conversión (%)	C2 ⁼	C3 ⁼	C2 ⁼ +C3 ⁼	C2 ⁼ /C3 ⁼
Ejemplo 1	76,8	18,1	19,4	37,5	0,93
Ejemplo 2	77,0	16,3	18,0	34,3	0,90
Ejemplo 3	86,1	22,8	20,1	42,9	1,13
Ejemplo 4	76,2	16,2	17,8	34,0	0,91
Ejemplo 5	76,8	14,8	18,6	33,4	0,80
Ejemplo 6	80,1	18,0	17,7	35,7	1,01
Ejemplo 7	76,0	16,6	18,5	35,1	0,90
Ejemplo 8	79,2	16,7	19,6	36,3	0,85
Ejemplo 9	80,4	17,4	18,5	35,9	0,94
Ejemplo 10	79,7	17,4	19,7	37,1	0,89
Ejemplo comparativo 1	77,7	21,8	18,7	40,5	1,17

Ejemplo comparativo 2	67,7	10,8	13,7	24,5	0,79
Ejemplo comparativo 3	66,5	8,9	11,9	20,8	0,75
Ejemplo comparativo 4	58,4	10,4	12,8	23,2	0,82
Ejemplo comparativo 5	75,4	13,1	17,4	30,5	0,75
Ejemplo comparativo 6	72,1	12,5	15,7	28,2	0,80
Ejemplo comparativo 7		13,6	16,3	29,9	0,83

Como pudo verse en la Tabla 3, la reactividad del catalizador mostraba una diferencia entre los procesos de producción de olefinas ligeras de acuerdo con los Ejemplos y los Ejemplos comparativos. A saber, en el caso de los Ejemplos 1-10 de acuerdo con la presente invención, incluso el uso del catalizador expuesto a vapor en una atmósfera de alta temperatura y humedad (mantenido a 750 °C en un 100 % de vapor de agua durante 24 horas) mostró una alta conversión de aproximadamente un 76-80 % en peso y, al mismo tiempo, una alta selectividad correspondiente a la suma de etileno + propileno de aproximadamente un 33-37 % en peso (proporción ponderal etileno/propileno = aproximadamente 0,8-1,0).

5 Por otra parte, se pudo observar que el HZSM-5 no expuesto a vapor usado en el Ejemplo comparativo 1 mostró una conversión de un 77,7 % en peso y una suma de etileno + propileno de un 40,5 % en peso, pero el uso de HZSM-5 expuesto a vapor en una atmósfera hidrotérmica severa como en el Ejemplo comparativo 2 mostró reducciones rápidas en la conversión y en la suma de etileno + propileno hasta un 67,7 % en peso y un 24,5 % en peso, respectivamente. En los Ejemplos comparativos 2, 3, 4 y 6, la conversión fue de aproximadamente un 58-75 % en peso y la suma de etileno + propileno fue de un 20-30 % en peso, lo que indica que estos Ejemplos comparativos, excluyendo el Ejemplo comparativo 5, mostraban muy baja conversión y producción de olefinas en comparación con el proceso de producción según la invención.

10 Por otra parte, el Ejemplo comparativo 5 mostró una conversión de aproximadamente un 75,4 % en peso y una suma de etileno + propileno de un 30,5 % en peso. Se puede ver que estos resultados son inferiores a los de los Ejemplos 1-9, y se cree que esto es porque el uso de una sal de ácido nítrico, que es una sal metálica soluble en agua, no una sal insoluble en agua, dio lugar a una reducción en la estabilidad hidrotérmica.

15 Además, la reactividad evaluada del catalizador preparado de acuerdo con el método descrito en la patente de EE.UU. n.º 6.211.104 B1 era inferior a la del proceso según la invención.

20 Como se describe anteriormente, en el proceso según la invención, incluso el uso de un catalizador que se ha tratado hidrotérmicamente en una atmósfera de un 100 % de vapor de agua a 750 °C durante 24 horas, mostró $C_2^- + C_3^- = 33-37\%$, mientras que el uso de catalizadores HZSM-5, P-HZSM-5 y La-HZSM-5 mostró $C_2^- + C_3^- = 23-24\%$ y el uso de La-P-HZSM-5 mostró $C_2^- + C_3^- =$ aproximadamente 30 %. Además, el ajuste de la proporción en los componentes y en la composición de una especie química de modificación del catalizador usado en el proceso de producción de olefinas de acuerdo con la presente invención muestra una característica de que se puede garantizar la estabilidad hidrotérmica del catalizador y, al mismo tiempo, se pueden controlar la conversión y la proporción C_2^-/C_3^- en el proceso de producción de olefinas. Además, el catalizador de la invención es excelente en la actividad de reacción requerida en la producción de olefinas ligeras a partir de nafta que contiene hidrocarburos C_{2-12} .

[Aplicabilidad industrial]

30 Como se describe anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el uso de un determinado catalizador que tiene estabilidad hidrotérmica muestra un excelente rendimiento de reacción en la producción selectiva de olefinas ligeras en alto rendimiento con alta selectividad a partir de materia prima de hidrocarburo, particularmente nafta total, incluso en un entorno de proceso severo de alta temperatura y humedad. Particularmente, el proceso según la invención es muy útil porque puede mantener una alta actividad de craqueo, incluso a una temperatura menor que la temperatura de reacción requerida en el craqueo térmico anterior para la producción de olefinas ligeras y, por tanto, puede producir olefinas ligeras con alta selectividad y conversión a partir de la materia prima de hidrocarburo.

45 Aunque los modos de realización preferentes de la presente invención se han descrito para propósitos ilustrativos, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles modificaciones, adiciones y sustituciones sencillas, sin apartarse del alcance y espíritu de la invención que se divulga en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir olefinas ligeras que comprenden etileno y propileno a partir de materia prima de hidrocarburo, que comprende las etapas de:
- 5 (a) proporcionar nafta total o queroseno como materia prima;
- (b) suministrar la materia prima a al menos un reactor de lecho fijo o lecho fluidizado en el que se deja reaccionar en presencia de un catalizador y de vapor de agua, en el que el catalizador se produce mediante la evaporación del agua de una mezcla de materia prima que comprende 100 partes en peso de un tamiz molecular con una estructura de grupos -Si-OH-Al-, 0,01-5,0 partes en peso de una sal metálica insoluble en agua con un producto de solubilidad (Ksp) de menos de 10^{-4} y 0,05-17,0 partes en peso de un compuesto de fosfato; y
- 10 (c) separar y recuperar las olefinas ligeras que comprenden etileno y propileno del efluente de la zona de reacción;
- 15 en el que la sal metálica insoluble en agua es óxido, hidróxido u oxalato de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en metales alcalinotérreos y metales de transición.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la materia prima es nafta que contiene hidrocarburos C₂₋₁₅.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el contenido total de los componentes de parafina (n-parafina e isoparafina) en la materia prima es de un 60-90 % en peso y el contenido de olefinas en la materia prima es de menos de un 20 % en peso.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 3, que comprende además las etapas de mezclar los hidrocarburos C₄₋₅ que quedan después de la separación y recuperación de las olefinas ligeras que comprenden etileno y propileno en la etapa (c) con nafta y proporcionar la mezcla de hidrocarburo C₄₋₅/nafta como materia prima.
- 30 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que, si el reactor es un reactor de lecho fluidizado, la reacción se lleva a cabo entonces a una temperatura de 500-750 °C, una proporción ponderal hidrocarburo/vapor de agua de 0,01-10, una proporción ponderal catalizador/hidrocarburo de 1-50 y un tiempo de residencia del hidrocarburo de 0,1-600 segundos.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que, si el reactor es un reactor de lecho fijo, la reacción se lleva a cabo entonces a una temperatura de 500-750 °C, una proporción ponderal hidrocarburo/vapor de agua de 0,01-10 y una velocidad espacial de 0,1-20 h⁻¹.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que, si el catalizador se usa después del tratamiento con vapor en una atmósfera de un 100 % de vapor de agua a 750 °C durante 24 horas, el contenido total de etileno y propileno en el efluente de la zona de reacción será de más de un 30 % en peso y la proporción ponderal etileno/propileno será de 0,25-1,5.

FIG. 1

