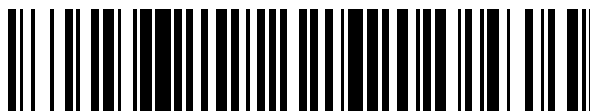


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 002**

51 Int. Cl.:

**C10G 11/05** (2006.01)

**B01J 29/46** (2006.01)

**B01J 29/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2006 PCT/US2006/010721**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2007 WO07005075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2006 E 06748634 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 1907509**

54 Título: **Catalizador de pentasil para olefinas ligeras en unidades catalíticas fluidizadas**

30 Prioridad:

**29.06.2005 US 694945 P**

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

**07.11.2019**

73 Titular/es:

**W.R. GRACE & CO.-CONN. (100.0%)  
7500 Grace Drive  
Columbia, MD 21044-4098, US**

72 Inventor/es:

**CHENG, WU-CHENG;  
KUMAR, RANJIT;  
KRISHNAMOORTHY, MEENAKSHI SUNDARAM;  
ZIEBARTH, MICHAEL SCOTT y  
DEITZ, PHILIP S.**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 730 002 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**

Catalizador de pentasil para olefinas ligeras en unidades catalíticas fluidizadas

**5 Antecedentes****Campo de la invención**

10 La invención se refiere al uso de catalizadores para mejorar los rendimientos de las olefinas ligeras y los gases licuados del petróleo (GLP) producidos en un proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC).

**Descripción de la técnica relacionada**

15 Una discusión relacionada con el uso de catalizadores basados en ZSM-5 para mejorar los rendimientos de olefinas en los procesos de FCC se encuentra en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.997.728. La siguiente descripción de técnica relacionada se basa en esa discusión.

20 Los catalizadores que se usan en los procesos de FCC se encuentran en forma de partículas, tienen habitualmente un tamaño medio de partícula en el intervalo de 20 a 200 micrómetros, y circulan entre un reactor de craqueo y un regenerador de catalizador de una unidad de FCC ("FCCU"). En el reactor, la alimentación de hidrocarburo se pone en contacto con el catalizador regenerado y caliente que se vaporiza y realiza el craqueo de la alimentación aproximadamente de 400 °C a 700 °C, habitualmente de 500 °C a aproximadamente 550 °C. La reacción de craqueo deposita hidrocarburos carbonáceos o coque en el catalizador, mediante lo cual se desactiva. Los productos sometidos a craqueo se separan del catalizador coquizado. El catalizador coquizado se somete a arrastre de  
25 compuestos volátiles, habitualmente con vapor, en un procesador de arrastre de catalizador y a continuación se regenera. El regenerador del catalizador realiza la combustión del coque del catalizador con un gas que contiene oxígeno, habitualmente aire, para recuperar la actividad del catalizador y calienta el catalizador, por ejemplo, de 500 °C a 900 °C, habitualmente de 600 °C a 750 °C. El catalizador regenerado caliente se recicla al reactor de craqueo para realizar el craqueo de más alimentación reciente. El gas de escape del regenerador se puede tratar para retirar  
30 los materiales formados por partículas o convertir el CO, y a continuación se descarga a la atmósfera. El proceso de FCC, y su desarrollo, se describe en Fluid Catalytic Cracking Report, Amos A. Avidan, Michael Edwards y Hartley Owen, en la edición del 8 de enero de 1990 de Oil & Gas Journal.

35 La distribución de producto de los procesos de FCC actuales comprende una diversidad de constituyentes, siendo la gasolina de interés principal en la mayoría de las refinerías. También se encuentran olefinas ligeras y GLP en el producto de FCC, y están adquiriendo un interés creciente para las refinerías como productos que cada vez son más valiosos. Las olefinas ligeras producidas se pueden usar para una diversidad de fines, por ejemplo, se pueden aumentar de calidad a través de alquilación con sulfúrico o HF a alquilato de alta calidad. El GLP se usa con fines de cocinar y/o calentamiento. Por lo tanto, los operadores de las unidades de FCC pueden variar el contenido de sus  
40 productos dependiendo de los mercados a los que sirven y del valor asociado a cada uno de los componentes que se encuentran en un producto de FCC.

45 El propileno es una olefina ligera particular de alta demanda. Se usa como materia prima en muchos de los materiales sintéticos y termoplásticos más extendidos y que crecen con mayor rapidez del mundo. Las refinerías dependen cada vez más de sus unidades de FCC para cumplir el aumento de la demanda de propileno, desplazando de ese modo la atención de la unidad de FCC tradicional más lejos de los combustibles para transporte y más hacia la producción de materia prima petroquímica dado que los operadores buscan oportunidades para maximizar los márgenes.

50 Si una refinería no puede expandir su unidad existente, los operadores de FCC tienen en su lugar opciones limitadas para aumentar la producción de olefinas ligeras. Las opciones informadas incluyen:

- a. Procesos de FCC que emplean ZSM-5 y una zeolita de poro grande que comparte matriz, es decir, un catalizador integral.
- 55 b. Procesos de FCC que usan catalizador de ZSM-5 de aditivo.
- c. Producción de gas sometido a craqueo a partir de gasoil sobre zeolitas de pentasil con una alta severidad de craqueo.

60 Si una refinería no está interesada en que la gasolina sea al producto principal, la refinería podría seleccionar muy bien los procesos que entran dentro de la opción (c) anterior. Al hacerlo de ese modo, la refinería aumenta por lo general las temperaturas del reactor y la proporción de catalizador con respecto a petróleo del proceso para aumentar el craqueo de la alimentación a olefinas pequeñas. Sin embargo, al hacerlo de ese modo, la refinería se ve forzada habitualmente a reducir la cantidad de catalizador convencional, por ejemplo, zeolita Y, en comparación con los procesos de gasolina de FCC habituales, y reemplazar la zeolita Y con cantidades en aumento de pentasil. Esto se debe en gran medida a las propiedades de transferencia de hidrógeno de la zeolita Y, y la probabilidad de  
65 aumento de saturación de las olefinas en presencia de la zeolita Y. La realización del proceso con unas condiciones

más severas en presencia de zeolita Y también aumenta la producción de coque y los problemas asociados a ello. Sin embargo, la reducción de la cantidad de catalizador convencional para abordar estos problemas significa menos catalizador que realiza el craqueo de forma eficaz de la alimentación en moléculas del intervalo de la gasolina y, por lo tanto, una refinería tiene que sacrificar por lo general el rendimiento de gasolina cuando se elige la opción de condiciones más severas para mejorar los rendimientos de olefinas. Véase el documento de Patente 2005/0020867.

Para la refinería que está interesada en minimizar la pérdida de la producción de gasolina de su unidad de FCC, y también está interesada en optimizar su producción de olefinas ligeras para capturar valor asociado a la demanda de propileno que se ha mencionado anteriormente, la refinería adopta a menudo la opción (b) para la incorporación de catalizador de FCC de gran tamaño de poro convencional. Véase el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.997.728 en el que se emplea ZSM-5 en combinación con catalizador de craqueo de zeolita Y convencional a ciertos niveles para maximizar la producción de olefinas ligeras mientras se conserva la producción de la gasolina. Hablando en términos generales, tales intentos significan por lo general la adición de más aditivo basado en ZSM-5 para aumentar, por ejemplo, la producción de propileno. Sin embargo, tales intentos tienen un impacto limitado debido a que la capacidad de las unidades de FCC habituales de procesamiento aumentado de propileno está restringida o está determinada de otro modo por el compresor de gas húmedo que existe en la unidad para procesar el GLP que se produce con la unidad. Por lo tanto, la refinería solo podrá aumentar el contenido de ZSM-5 de la invención hasta un punto tal que la cantidad anticipada de la producción de GLP no exceda el límite de capacidad del compresor de gas húmedo de la refinería.

Por lo tanto, para las refinerías que funcionan con unidades de FCC para producir olefinas ligeras, y en especial las refinerías que también están interesadas en la producción de gasolina como producto principal para su unidad de FCC, sería deseable tener un catalizador que mejore la selectividad de las olefinas, por ejemplo, la selectividad de propileno, basado en GLP unitario, con respecto a la selectividad de los catalizadores de pentasil existentes.

El documento de Patente WO 2005/097950 (publicado después de la fecha de prioridad reivindicada) desvela composiciones de catalizador que comprenden zeolita unida a fosfato de metal que se pueden usar para mejorar los rendimientos de las olefinas durante los procesos de craqueo de hidrocarburos. La composición comprende además por lo general fosfato de aluminio y el metal del fosfato de metal es un metal distinto del aluminio.

El documento de Patente US 2002/0049133 desvela una composición de catalizador para craqueo catalítico fluidizado de hidrocarburos que comprende partículas resistentes al desgaste que tienen un alto nivel (30-85 %) de zeolita estabilizada. La zeolita estabilizada está unida a un compuesto de fósforo, alúmina y aglutinantes orales en la que la alúmina añadida para preparar el catalizador es aproximadamente un 10 % en peso o menos y la proporción molar de fósforo ( $P_2O_5$ ) con respecto a la alúmina total es suficiente para obtener un índice de desgaste de aproximadamente 20 o menos.

El documento de Patente EP-A-0903178 desvela una composición que contiene un tamiz molecular de tipo pentasil que se puede aplicar a una reacción de craqueo catalítico para la producción de más etileno y propileno y su preparación. La composición contiene un tamiz molecular de tipo pentasil que tiene una proporción molar de  $SiO_2/Al_2O_3$  de 15-60 preparado mediante activación y modificaciones con fósforo, metal alcalinotérreo y metal de transición.

### Sumario de la invención

La invención proporciona una composición de catalizador fluidizable que produce gasolina en procesos de FCC, así como aumenta los rendimientos de olefinas en comparación con otros catalizadores disponibles en el mercado.

De forma específica, la invención proporciona una composición de catalizador formada por partículas fluidizable que comprende:

- (a) zeolita de pentasil que tiene un almacén de sílice/alúmina,
- (b) de un 10 a un 24 por ciento en peso de fósforo, medido como  $P_2O_5$ ,
- (c) de un 1 a un 10 por ciento en peso de hierro, medido como  $Fe_2O_3$ , presente fuera del almacén de pentasil, y
- (d) matriz,

en la que la cantidad de fósforo y la cantidad de hierro indicadas anteriormente se basan en la cantidad de partículas que contiene la zeolita de pentasil y la composición tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 20 a 200 micrómetros y un índice de desgaste (DI) de Davison de menos de 10.

Se ha descubierto que un catalizador que comprende fósforo en las cantidades indicadas anteriormente en combinación con óxido de hierro situado fuera del almacén de pentasil, por ejemplo, hierro añadido situado en la matriz de las partículas de catalizador, produce una mejora de los rendimientos de las olefinas en FCC, así como produce rendimientos de gasolina aceptables a partir del proceso de FCC, en especial cuando la invención se combina con un catalizador que contiene zeolitas adicionales tales como zeolita Y, preferentemente a niveles de zeolita adicional de aproximadamente un 15 % o mayor.

Por lo tanto, la invención también comprende un proceso de craqueo catalítico de la invención, en el que el proceso comprende:

5 (a) introducir una carga de alimentación de hidrocarburos en una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico comprendida por una zona de reacción, una zona de extracción, y una zona de regeneración, carga de alimentación que se caracteriza por tener un punto de ebullición inicial de 120 °C con puntos extremos hasta 850 °C;

10 (b) craquear catalíticamente dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción a una temperatura de 400 °C a 700 °C, haciendo que la carga de alimentación esté en contacto con un catalizador de craqueo fluidizable que comprende;

15 (i) zeolita de pentasil que tiene un armazón de sílice/alúmina,  
 (ii) de un 10 a un 24 por ciento en peso de fósforo, medido como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
 (iii) de un 1 a un 10 por ciento en peso de hierro, medido como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presente fuera del armazón de pentasil, y  
 (iv) matriz,

20 en la que las cantidades de fósforo y óxido de hierro se basan en la cantidad de partículas que contienen zeolita de pentasil y la composición de catalizador tiene un Índice de Desgaste (DI) de Davison de menos de 10;

(c) extraer las partículas de catalizador usadas recuperadas con un fluido de extracción en una zona de extracción para retirar del mismo cierta cantidad de material hidrocarbonáceo; y

25 (d) recuperar el material hidrocarbonáceo extraído de la zona de extracción y hacer circular las partículas de catalizador usadas extraídas en el regenerador o la zona de regeneración; y regenerar dicho catalizador de craqueo en una zona de regeneración mediante retirada por combustión de una cantidad significativa de coque sobre dicho catalizador, y con cualquier componente de combustible añadido para mantener el catalizador regenerado a una temperatura que mantenga el reactor de craqueo catalítico a una temperatura de 400 °C a 700 °C; y

(e) reciclar dicho catalizador caliente regenerado a la zona de reacción.

30 Cuando se combina la zeolita de pentasil que se ha mencionado anteriormente en combinación con un catalizador de craqueo que contiene una zeolita adicional, el proceso de craqueo que se ha mencionado anteriormente produce una mejora de los rendimientos de propileno en condiciones de FCC habituales, y la selectividad del propileno, definida como el rendimiento de propileno por unidad de GLP, es mayor que la selectividad de los procesos que usan otros catalizadores basados en pentasil.

35

#### Breve descripción de las figuras

40 La Figura 1 muestra el rendimiento de propileno de la invención (Catalizador R) frente a la conversión en comparación con los rendimientos de un catalizador que contiene ZSM-5 que tiene menos de un 1 % en peso de óxido de hierro (Catalizador Q).

45 La Figura 2 muestra la selectividad de propileno de la invención (Catalizador R) que se define mediante el rendimiento de propileno frente al rendimiento de GLP en comparación con la selectividad de un catalizador que contiene ZSM-5 que tiene menos de un 1 % en peso de óxido de hierro para una conversión constante (Catalizador Q).

#### Descripción detallada

50 La presente invención estaría en una forma capaz de mantenerse dentro de una FCCU. Los catalizadores de FCC contienen por lo general zeolita, que es un material en polvo poroso fino compuesto por óxidos de silicio y aluminio en un armazón cristalino. En ciertos casos pueden estar presentes otros elementos en pequeñas cantidades. Las zeolitas se incorporan por lo general a la matriz y/o aglutinante y están formadas por partículas. Cuando el material formado por partículas se airea con gas, el material catalítico formado por partículas consigue un estado de tipo fluido que permite que se comporte como un líquido. Esta propiedad permite que el catalizador tenga un contacto mejorado con la carga de alimentación de hidrocarburos a la FCCU y que circule entre el reactor y las demás unidades del proceso global (por ejemplo, regenerador). Por lo tanto, el término "fluido" se ha adoptado por la industria para describir este material.

#### Pentasil

60 Los pentasiles adecuados para la presente invención comprenden las estructuras de zeolita que tienen un anillo de cinco miembros en el armazón de la estructura. El armazón comprende sílice y alúmina en coordinación tetraédrica. En realizaciones preferentes la composición de catalizador de la presente invención comprende uno o más pentasiles que tienen un patrón de difracción de rayos X de ZSM-5 o ZSM-11. Los pentasiles adecuados incluyen los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.380.690. También son adecuadas las zeolitas selectivas de forma sintéticas disponibles en el mercado.

65

- Los pentasiles preferentes tienen generalmente un Índice de Constricción de 1-12. Los detalles del Índice de Constricción se proporcionan en J. Catalysis, 67, 218-222 (1981) y en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.711.710. Tales pentasiles se muestran a modo de ejemplo mediante zeolitas de poro intermedio, por ejemplo, las zeolitas que tienen tamaños de poro de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 Angstroms. Son preferentes ZSM-5 (documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.702.886 y Re. 29.948) y ZSM-11 (documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.709.979). Los métodos para la preparación de estos pentasiles sintéticos se conocen bien en la técnica. Las realizaciones preferentes de pentasil tienen proporciones molares de sílice con respecto a alúmina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) relativamente bajas, por ejemplo, menos de 100:1, preferentemente menos de 50:1. Una realización preferente de la presente invención tiene una proporción de sílice con respecto a alúmina de menos de 30:1. El pentasil también se puede intercambiar con cationes metálicos. Los metales adecuados incluyen los dopantes de metal que se describen en el documento de Patente US 2004/011029. En resumen, estos materiales pueden ser metales alcalinotérreos, metales de transición, metales de tierra rara, fósforo, boro, metales nobles y las combinaciones de los mismos.
- El pentasil está presente en general en cantidades suficientes para mejorar los rendimientos de las olefinas en comparación con los catalizadores basados en zeolitas de craqueo convencionales que no contienen tales pentasiles. En general, la invención comprende pentasil en un intervalo de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 70 % en peso de la composición de catalizador. En ciertas realizaciones donde se desea un máximo de propileno, es preferente tener un contenido de pentasil de un modo tal que la proporción de pentasil con respecto a cualquier catalizador basado en zeolitas de craqueo convencional presente sea al menos 0,25. Una composición de catalizador que contiene cantidades significativas tanto de catalizador de zeolita convencional como de pentasil puede proporcionar una mejora de los rendimientos de olefinas, en especial cuando el catalizador también comprende tierra rara y área superficial de matriz. Ciertas realizaciones preferentes de la invención comprenden de aproximadamente un 0,25 % a aproximadamente un 35 % en peso de pentasil, y más habitualmente el contenido de pentasil está en el intervalo de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 20 % en peso de la composición de catalizador.

### **Fósforo**

- El fósforo empleado en la presente invención se selecciona para estabilizar el pentasil. Se mide como  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Sin el deseo de quedar unidos a una teoría particular, se cree que el fósforo reacciona con los sitios ácidos de alúmina del pentasil, para estabilizar de ese modo el sitio con respecto a cualquier desaluminación que se pueda producir durante el uso en condiciones de FCC habituales o incluso en condiciones más severas. Por lo tanto, el fósforo estabiliza la actividad del pentasil con respecto a la conversión de moléculas en el intervalo de gasolina y mejora de ese modo los rendimientos de las olefinas en un proceso de FCC. El fósforo se puede añadir al pentasil antes de la formación de las partículas de catalizador que contienen el pentasil. Los compuestos que contienen fósforo adecuados como fuente de fósforo para la presente invención incluyen ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), sales de ácido fosfórico, sales de ácido fosforoso y las mezclas de los mismos. También se pueden usar sales de amonio tales como fosfato de monoamonio ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ), fosfato de diamonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), fosfito de monoamonio ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ ), fosfito de diamonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ ), y las mezclas de las mismas. Se describen otros compuestos de fósforo adecuados en el documento de Patente WO 98/41595. Esos compuestos incluyen fosfinas, ácido fosfónico, fosfonatos y similares.

- El fósforo se añade en cantidades durante la fabricación de la invención de un modo tal que, basado en las partículas que contienen el pentasil, la cantidad de fósforo puede variar de aproximadamente un 10 a un 24 % en peso.

### **Óxido de hierro**

- El hierro está presente en la invención en cantidades de un 1 a un 10 % en peso de las partículas que contienen pentasil presentes en la invención. El hierro al que se ha hecho referencia anteriormente es hierro que está fuera del armazón de pentasil. Por "fuera del armazón de pentasil" se pretende indicar hierro que está fuera de la coordinación de la estructura tetraédrica de sílice/alúmina. En otras palabras, el hierro que se ha mencionado anteriormente está separado de y además de cualquier cantidad de hierro presente dentro del armazón estructural del pentasil. Sin embargo, el hierro de la presente invención puede incluir hierro asociado a un sitio ácido del armazón, por ejemplo, como catión intercambiado en el sitio.

- Por lo tanto, el hierro de la presente invención se encuentra por lo general en la matriz o aglutinante del catalizador, así como se encuentra dentro de la estructura del poro del pentasil. De hecho, el hierro es en general hierro que se añade por separado a o en combinación con otras materias primas que se usan para preparar la invención. Aunque el hierro no se describe en el presente documento como un óxido de hierro (es decir,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), se cree además que el hierro en la composición puede existir en otras formas, tales como fosfato de hierro. Sin embargo, la forma real no depende de la forma en la que se introduce el hierro a la invención de catalizador. Por ejemplo, el hierro puede estar en forma de óxido de hierro en realizaciones en las que se añade hierro en forma de un óxido de hierro insoluble. Por otra parte, si el hierro se añade en forma de una sal soluble en agua, el hierro puede reaccionar con un anión para formar, por ejemplo, fosfato de hierro, cuando se añade haluro férrico a una mezcla de alimentación de secador

por pulverización que contiene ácido fosfórico. No obstante, el óxido de hierro se ha seleccionado para reflejar la parte de hierro de la invención en gran parte debido a que los métodos analíticos que se usan por lo general en la industria para medir el contenido de hierro y otros metales informan por lo general sus resultados en términos de su óxido.

5

### **Componentes opcionales**

La composición de catalizador también contiene una matriz, que es por lo general un óxido inorgánico que tiene actividad con respecto a la modificación del producto del proceso de FCC y, en particular, actividad para producir moléculas olefinicas en el intervalo de la gasolina, sobre la que pueden actuar los pentasiles que se han descrito anteriormente. Los óxidos inorgánicos adecuados como matriz incluyen, pero no se limitan a, óxidos inorgánicos no zeolíticos, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, óxido de boro, dióxido de titanio, dióxido de circonio y las mezclas de los mismos. Las matrices pueden incluir una o más de diversas arcillas conocidas, tales como montmorillonita, caolín, haloisita, bentonita, atapulgita, y similares. Véanse el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.867.308; el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.957.689 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.458.023. Otras arcillas adecuadas incluyen las que están lixiviadas con ácido o base para aumentar el área superficial de la arcilla, por ejemplo, para aumentar el área superficial de la arcilla de aproximadamente 50 a aproximadamente 350 m<sup>2</sup>/g según se mide mediante BET. Véase el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.843.052 (arcillas lixiviadas con ácido). El componente de matriz puede estar presente en el catalizador en cantidades que varían de 0 a aproximadamente un 60 por ciento en peso. En ciertas realizaciones, se usa alúmina y puede comprender de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de la composición de catalizador total.

Las matrices adecuadas también incluyen arcillas que contienen hierro, denominadas en ocasiones arcillas de caolín duro o arcilla "gris". El último término se usa en ocasiones debido a que estas arcillas de caolín duro tienen un tinte o coloración de color gris. Véase el documento de Patente de Estados Unidos 6.696.378. Las arcillas de caolín duro se informan que tienen un contenido de hierro significativo, habitualmente de aproximadamente un 0,6 a aproximadamente un 1 por ciento en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En realizaciones que contienen arcillas grises, el contenido de hierro en las mismas se puede incluir como parte del óxido de hierro que se emplea para preparar la presente invención. Sin embargo, dada la cantidad de hierro usada por lo general en la invención, y el lecho de que el hierro en estas arcillas está en una forma que no es fácilmente reactiva, sería preferente emplear fuentes adicionales de hierro para preparar la invención cuando se usan tales arcillas.

La matriz se proporciona y se incorpora habitualmente al catalizador cuando se formula el catalizador en forma de partículas. Cuando se prepara la composición a partir de una mezcla de partículas que contienen pentasil y zeolitas adicionales, por ejemplo, partículas que contienen zeolita de tipo Y, la matriz se añade a uno o ambos conjuntos de partículas. Es preferente seleccionar una matriz que proporcione un área superficial de al menos aproximadamente 25 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 45 a 130 m<sup>2</sup>/g. El área superficial de la matriz se puede medir mediante el empleo de un análisis de gráfica t basado en la norma ASTM 4365-95. Es particularmente preferente que las partículas que contienen la zeolita adicional comprendan la matriz de alta área superficial que se ha mencionado anteriormente. El área superficial total de la composición de catalizador es en general al menos aproximadamente 130 m<sup>2</sup>/g, ya sea reciente o según se trata a 816 °C [1500 °F] durante cuatro horas con vapor al 100 %. El área superficial total se puede medir usando BET.

Los materiales adecuados para los aglutinantes opcionales incluyen óxidos inorgánicos, tales como alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de aluminio, así como otros fosfatos basados en metales conocidos en la técnica. También se puede usar clorhidrato de aluminio como aglutinante. Cuando se usan aglutinantes de fosfato de metal distintos del fosfato de aluminio, el metal se puede seleccionar entre el grupo que consiste en los metales del grupo IIA, los metales de la serie de los lantánidos, incluyendo escandio, itrio, lantano, y los metales de transición. En ciertas realizaciones son adecuados los fosfatos de metales del grupo VIII. Un método para la preparación de fosfatos de metal se conoce por los expertos en la materia y se describe en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos pendiente 10/817,069, presentado el 2 de abril de 2004. Se describen aglutinantes de fosfato de aluminio adecuados en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.194.412 y 5.286.369.

### **Preparación**

Los métodos para la preparación de la invención incluyen, pero no se limitan necesariamente a, los siguientes procesos generales.

- (1) Intercambio iónico o impregnación de un pentasil seleccionado con hierro, y a continuación incorporación de la zeolita intercambiada o impregnada con el ion a los componentes opcionales que se han mencionado anteriormente y formación de un catalizador a partir de los mismos.
- (2) Combinación de una fuente de hierro con pentasil y componentes opcionales de forma simultánea y a continuación formación del catalizador deseado.
- (3) Fabricación de un catalizador que contiene pentasil de una forma convencional, por ejemplo, formación de un catalizador de pentasil que comprende el pentasil y componentes opcionales que se han mencionado

anteriormente, y a continuación sometimiento de las partículas de catalizador formadas a intercambio de hierro para incluir hierro.

(4) Preparación de un catalizador convencional como se ha mencionado en (3), excepto la impregnación de las partículas de catalizador, por ejemplo, a través de humedad incipiente, con hierro.

5 El secado por pulverización es un proceso que se puede usar en cualquiera de los métodos que se han descrito anteriormente para formar el catalizador. Por ejemplo, después de la combinación del pentasil intercambiado de (1) con los componentes opcionales en agua, la suspensión resultante se puede secar por pulverización en partículas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200  
10 micrómetros, preferentemente de 20 a aproximadamente 100 micrómetros, y el material formado por partículas de catalizador resultante se procesa a continuación en condiciones convencionales.

La fuente de hierro en cualquiera de los métodos anteriores puede estar en la forma de una sal de hierro e incluye, pero no se limita a, haluros de hierro (ferroso o férrico o ambos) tales como cloruros, fluoruros, bromuros, y yoduros.  
15 También son fuentes de hierro adecuadas carbonato, sulfato, fosfatos, nitratos y acetatos de hierro. La fuente del hierro es preferentemente de base acuosa, y el hierro puede estar presente en la solución de intercambio en concentraciones de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 30 %. Cuando se incorpora el hierro a través de un método de intercambio, habitualmente es preferente llevar a cabo el intercambio de un modo tal que se intercambien al menos un 15 % de los sitios de intercambio presentes en la zeolita con cationes de hierro. El hierro  
20 también se puede incorporar a través de métodos de intercambio de estado sólido.

Cuando se impregna el pentasil o el catalizador que contiene pentasil usando el método (1) o el método (4), se añade una fuente de hierro, habitualmente en solución acuosa, al polvo o las partículas de catalizador de pentasil hasta humedad incipiente. Las concentraciones de hierro para los baños de impregnación habituales están en el  
25 intervalo de un 0,5 a un 20 %.

La fuente de hierro para los métodos (1) y (2) también puede ser formas de hierro tales como óxido de hierro (ferroso o férrico), en los que tales fuentes no son necesariamente solubles, y/o la solubilidad de las cuales depende del pH del medio al que se añade la fuente de hierro. Como se muestra posteriormente más adelante en los ejemplos,  
30 incluso en el caso en el que se emplee un óxido de hierro relativamente insoluble para preparar la invención, se obtienen ventajas de selectividad de propileno.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los compuestos opcionales que se ha mencionado anteriormente puede contener hierro y tales materiales pueden servir de ese modo como fuente de hierro, ya sea como fuente  
35 primaria o suplementaria. Uno de tales materiales es la arcilla de caolín que contiene hierro que se ha mencionado anteriormente.

En el caso en el que se incluyan una matriz y un aglutinante, estos materiales se añaden a la mezcla de pentasil en forma de dispersiones, sólidos, y/o soluciones. Una matriz de arcilla adecuada comprende caolín. Los soles  
40 dispersables adecuados incluyen soles de alúmina y soles de sílice conocidos en la técnica. Los soles de alúmina adecuados son los que se preparan mediante peptización de alúmina usando ácido fuerte. De forma particularmente adecuada, los soles de sílice incluyen sílice coloidal Ludox® disponible en W.R. Grace & Co.-Conn. Ciertos aglutinantes, por ejemplo los que se forman a partir de precursores de aglutinante, por ejemplo, clorhidrato de aluminio, se crean por introducción de soluciones de los precursores de aglutinante en la mezcladora, y a  
45 continuación el aglutinante se forma tras secarse por pulverización y/o procesarse adicionalmente, por ejemplo por calcinación.

La composición de catalizador tiene preferentemente una resistencia al desgaste adecuada para soportar las condiciones que se encuentran por lo general en los procesos de FCC. La preparación de catalizadores que tienen  
50 tales propiedades se conoce en la técnica y la medición de esta propiedad a menudo hace uso del índice de desgaste de Davison. Para determinar el índice de desgaste de Davison (DI) de la invención, se tamizaron 7,0 cc del catalizador de muestra para retirar las partículas en el intervalo de 0 a 20 micrómetros. Las partículas remanentes se ponen en contacto a continuación en una copa de chorro de acero endurecido que tiene un orificio perforado de precisión a través del cual se hace pasar un chorro de aire de aire humidificado (60 %) a 21 litros/minuto durante 1  
55 hora. La DI se define como el porcentaje de finos de 0-20 micrómetros generados durante la prueba con respecto a la cantidad de material > 20 micrómetros presente inicialmente, es decir, la siguiente fórmula.

$$DI = 100 \times \frac{\% \text{ en peso de material de 0-20 micrómetros formado durante el ensayo}}{\% \text{ en peso de material original de 20 micrómetros o mayor formado durante el ensayo}}$$

60 Cuanto menor es el valor de DI, mayor es la resistencia al desgaste del catalizador. Una resistencia al desgaste aceptable está indicada por un DI de menos de 10 y lo más preferentemente menos de 5.

Una vez se ha preparado el catalizador que contiene pentasil de la invención, la invención se puede usar para componer un 100 % de un inventario de catalizadores, o se puede añadir a un inventario de catalizadores como aditivo, por ejemplo, en forma de un "aditivo de olefinas", o se puede combinar con un catalizador de craqueo basado en zeolitas adicional para formar un catalizador de craqueo primario. En general, las partículas de catalizador que contienen pentasil pueden comprender de un 0,5 a aproximadamente un 80 %, preferentemente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 60 %, y preferentemente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 30 % en peso del inventario de catalizador total.

#### **Catalizador de craqueo basado en zeolitas adicional**

El catalizador de craqueo basado en zeolitas adicional que se ha mencionado anteriormente puede ser cualquier zeolita que tenga actividad catalítica en un proceso de conversión de hidrocarburos. Las zeolitas adecuadas para el craqueo de hidrocarburos en un proceso de FCC son particularmente preferentes. Por lo general, la zeolita tendrá un tamaño de poro elevado caracterizado por una estructura de poro con una abertura de al menos 0,7 nm.

Las zeolitas de poro grande adecuadas comprenden zeolitas de aluminosilicatos cristalinos tales como faujasita sintética, es decir, zeolita de tipo Y, zeolita de tipo X, y Zeolita Beta, así como derivados tratados térmicamente (calcinados) y/o intercambiados con tierras raras de las mismas. Las zeolitas que son particularmente adecuadas incluyen zeolita de tipo Y calcinada e intercambiada con tierras raras (CREY), la preparación de la cual se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.402.996, zeolita de tipo Y ultra estable (USY) como se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.293.192, así como diversas zeolitas de tipo Y parcialmente intercambiadas como se desvela en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.607.043 y 3.676.368. Otras zeolitas de poro grande adecuadas incluyen las zeolitas MgUSY, ZnUSY, MnUSY, HY, REY, CREUSY, REUSY, y las mezclas de las mismas. La zeolita de la presente invención también se puede mezclar con tamices moleculares tales como SAPO y ALPO como se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.764.269.

La zeolita de tipo Y convencional se produce comercialmente mediante la cristalización de silicato de sodio y aluminato de sodio. Esta zeolita se puede convertir en el tipo USY por desaluminación, lo que aumenta la proporción atómica de silicio/aluminio de la estructura de zeolita Y convencional precursora. La desaluminación se puede conseguir mediante calcinación con vapor o mediante tratamiento térmico. El catalizador de craqueo basado en zeolitas adicional también se puede formar a partir de microesferas de arcilla que se han "zeolitizado" *in situ* para formar zeolita Y. En resumen, la zeolita Y se forma a partir de microesferas de arcilla calcinadas poniendo en contacto las microesferas con una solución cáustica a 180 °F (82 °C) "Commercial Preparation and Characterization of FCC Catalysts", Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, pág. 120 (1993).

Las zeolitas intercambiadas con tierras raras que se pueden usar en la presente invención se preparan mediante intercambio iónico, durante el cual los átomos de sodio presentes en la estructura de la zeolita se reemplazan con otros cationes, habitualmente en forma de mezclas de sales de metales de tierras raras tales como las sales de cerio, lantano, neodimio, tierras raras de origen natural y las mezclas de las mismas para proporcionar las calidades REY y REUSY, respectivamente. Estas zeolitas se pueden tratar además mediante calcinaciones para proporcionar los tipos de material CREY y CREUSY que se han mencionado anteriormente. Las zeolitas MgUSY, ZnUSY y MnUSY se pueden formar mediante el uso de sales de metales de Mg, Zn o Mn o las mezclas de las mismas de la misma forma que se ha descrito anteriormente con respecto a la formación de REUSY excepto en que se usan sales de magnesio, cinc o manganeso en lugar de la sal de metal de tierra rara que se usa para formar REUSY.

El tamaño de celdilla unitaria de una zeolita Y reciente preferente es aproximadamente de 24,35 a 24,7 Å. El tamaño de celdilla unitaria (UCS) de la zeolita se puede medir mediante análisis de rayos X con el procedimiento de la norma ASTM D3942. Normalmente, existe una relación directa entre las cantidades relativas de átomos de silicio y aluminio en la zeolita y el tamaño de su celdilla unitaria. Esta relación se describe completamente en Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use (1974) de D. W. Breck en la página 94. Aunque tanto la zeolita, por sí misma, como la matriz de un catalizador de craqueo fluido contienen habitualmente tanto sílice como alúmina, la proporción de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la matriz del catalizador no se debería confundir con la de la zeolita. Cuando un catalizador en equilibrio se somete a análisis por rayos X, solo se mide el UCS de la zeolita cristalina contenida en el mismo.

El valor del tamaño de celdilla unitaria de una zeolita Y también disminuye a medida que se somete al entorno del regenerador de FCC y alcanza el equilibrio debido a la retirada de los átomos de aluminio de la estructura cristalina. De ese modo, a medida que se usa la zeolita Y en el inventario de FCC, su proporción atómica de Si/Al del armazón aumenta de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1. El tamaño de celdilla unitaria disminuye en correspondencia debido a la contracción causada por la retirada de átomos de aluminio de la estructura de la celdilla. El tamaño de celdilla unitaria de una zeolita Y en equilibrio preferente es al menos 24,22 Å, preferentemente de 24,24 a 24,50 Å, y más preferentemente de 24,24 a 24,40 Å.

En general, la cantidad de catalizador de craqueo basado en zeolitas adicional está en una cantidad suficiente para producir moléculas en el intervalo de la gasolina. Por ejemplo, la presente invención puede comprender de



- aproximadamente un 15 a aproximadamente un 75 % en peso de zeolita adicional, por ejemplo, zeolita de tipo Y, dependiendo las cantidades específicas de la cantidad de actividad deseada. Las realizaciones más habituales comprenden de aproximadamente un 15 a aproximadamente un 60 %, y las realizaciones incluso más habituales comprenden de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 45 % de catalizador de craqueo basado en zeolitas
- 5 adicional. En general, el aumento de la cantidad, por ejemplo, de zeolita Y, mejora el rendimiento de gasolina, que a su vez proporciona moléculas para el pentasil que se convierten en olefinas. En ciertas realizaciones la invención contiene la zeolita adicional en cantidades de un modo tal que la gasolina producida mediante la zeolita adicional se somete a craqueo adicional mediante la zeolita en olefinas.
- 10 Aunque no es preferente, el pentasil y el catalizador de craqueo basado en zeolitas adicional se pueden preparar para que estén en la misma partícula, también conocido como una partícula de catalizador integral. Para preparar catalizador integral, se puede añadir una matriz a una mezcla de zeolita de pentasil y zeolita de tipo Y a las concentraciones que se han descrito anteriormente y a continuación la mezcla de matriz/zeolita se seca por pulverización para formar partículas en las que se han integrado ambas zeolitas. Otra realización integrada podría
- 15 comprender incorporar por separado partículas de pentasil o zeolita de tipo Y preparadas a una alimentación de secadora por pulverización para la otra. En general, los catalizadores integrales pueden exhibir una reducción de la actividad en comparación con una combinación de catalizadores preparados por separado y, por lo tanto, por lo general no son preferentes.
- 20 Cuando se preparan partículas integradas en ocasiones es deseable minimizar el contacto que el catalizador basado en zeolitas adicional tiene con el fósforo, por ejemplo, cuando la zeolita adicional es zeolita Y. La zeolita Y, por ejemplo, se puede desactivar cuando se pone en contacto con niveles aumentados de fósforo. Por lo tanto, cuando se preparan tales realizaciones, en general es preferente estabilizar el pentasil con fósforo antes de que se incorpore el catalizador basado en zeolitas adicional. Al hacerlo de ese modo, se puede emplear menos cantidad de fósforo
- 25 para preparar el catalizador final y tales realizaciones pueden contener en general de un 0,01 a no más de aproximadamente un 5 % en peso de fósforo ( $P_2O_5$ ) basado en el peso total del catalizador integrado.

### **Procesos de FCC**

- 30 El catalizador de la presente invención es particularmente adecuado para su uso en procesos de FCC convencionales donde las cargas de alimentación de hidrocarburos se someten a craqueo en compuestos de peso molecular inferior, es decir, gasolina, en ausencia de hidrógeno añadido. Los procesos de FCC habituales suponen el craqueo de una carga de alimentación de hidrocarburos en una unidad de reactor de craqueo (FCCU) o etapa de reactor en presencia de partículas de catalizador de craqueo fluidas para producir corrientes de producto líquidas y
- 35 gaseosas. Las corrientes de producto se retiran y las partículas de catalizador se hacen pasar posteriormente a una etapa de regenerador donde las partículas se regeneran mediante la exposición a una atmósfera oxidante para retirar los contaminantes. A continuación, las partículas regeneradas se hacen circular de vuelta a la zona de craqueo para catalizar el craqueo de hidrocarburos adicionales. De esta manera, se hace circular un inventario de partículas de catalizador entre la etapa de craqueo y la etapa de regenerador durante el proceso de craqueo global.
- 40 El catalizador de la presente invención se puede añadir a la FCCU sin cambiar el modo de operación del proceso que se ha mencionado anteriormente. El catalizador se puede añadir directamente a la etapa de craqueo, a la etapa de regeneración del aparato de craqueo o a cualquier otro punto adecuado. El catalizador se puede añadir al inventario de partículas de catalizador en circulación mientras el proceso de craqueo se encuentra en marcha o
- 45 puede estar presente en el inventario al inicio de la operación de FCC. A modo de ejemplo, las composiciones de la presente invención se pueden añadir a una FCCU cuando se reemplaza el inventario de catalizador en equilibrio existente con catalizador reciente. El reemplazo de catalizador de zeolita en equilibrio por catalizador reciente se realiza normalmente basado en el coste frente a la actividad. La refinería equilibra habitualmente el coste de la introducción de nuevo catalizador en el inventario con respecto a la producción de las fracciones de producto de
- 50 hidrocarburo deseadas. En las condiciones del reactor de la FCCU se producen reacciones de carbocationes que causan una reducción en el tamaño molecular de la carga de alimentación de hidrocarburos de petróleo que se introduce en el reactor. A medida que el catalizador reciente se equilibra en una FCCU, se expone a diversas condiciones, tales como la deposición de contaminantes de la carga de alimentación producida durante la reacción y las condiciones de operación de regeneración severas. De ese modo, el catalizador en equilibrio puede contener
- 55 altos niveles de contaminantes metálicos, exhibir una actividad algo inferior, tener un contenido de átomos de aluminio inferior en el almacén de zeolita y tener diferentes propiedades físicas que el catalizador reciente. En la operación normal, las refinerías retiran pequeñas cantidades del catalizador en equilibrio de los regeneradores y las reemplazan con catalizador reciente para controlar la calidad (por ejemplo, su actividad y contenido de metal) del inventario de catalizador en circulación.
- 60 Cuando se usa la presente invención, una unidad de FCC se puede hacer funcionar usando condiciones convencionales, en las que las temperaturas de reacción varían aproximadamente de 400 °C a 700 °C con la regeneración ocurriendo a temperaturas aproximadamente de 500 °C a 900 °C. Las condiciones particulares dependen de la carga de alimentación de petróleo que se está tratando, las corrientes de producto deseadas y otras
- 65 condiciones bien conocidas por las refinerías. Por ejemplo, una carga de alimentación más ligera se puede someter a craqueo a temperaturas inferiores. El catalizador (es decir, el inventario) se hace circular a través de la unidad de

forma continua entre la reacción de craqueo catalítico y la regeneración mientras se mantiene el catalizador en equilibrio en el reactor. Se ha mostrado que ciertas realizaciones de la invención son eficaces en unidades que operan en condiciones algo severas.

5 La invención se puede usar en otros procesos de craqueo que emplean catalizadores que contienen pentasil. Aunque se diseñan para su uso en procesos de FCC llevados a cabo en condiciones convencionales, la invención se puede usar en otras operaciones que en ocasiones son mucho más severas. Estos procesos incluyen los conocidos como Craqueo Catalítico Profundo (DCC), proceso de pirólisis catalítica (CPP), y Ultra Craqueo Catalítico (UCC). Las condiciones para estos procesos, y las condiciones de FCC habituales, se enumeran en la siguiente  
10 tabla.

	<u>FCC</u>	<u>DCC</u>	<u>CPP</u>	<u>UCC</u>
Temperatura, °C	500-550	505-575	560-650	550-570
Cat./Petróleo	5 a 10	9 a 15	15-25	18 a 22
Presión, atmósferas	1 a 2	0,7 a 1,5	0,8	1 a 4
Dilución de vapor, % en peso de alimentación	1 a 5	10 a 30	30 a 50	20 a 35
WHSV	125-200	0,2-20	NR*	50 a 80

\* NR = no informado

Los expertos habituales en la materia están familiarizados en lo que respecta a cuándo se pueden usar tales procesos con la invención. Cuando la invención se usa en tales procesos, se pueden requerir ciertas modificaciones para la invención, por ejemplo, la actividad y el desgaste pueden requerir alteración, con el fin de optimizar la eficacia de las composiciones en los procesos. Tales modificaciones son conocidas por los expertos en la materia.  
15

La invención se puede usar para someter a craqueo una diversidad de cargas de alimentación de hidrocarburos. Las cargas de alimentación habituales incluyen en su totalidad o en parte, un gasóleo (por ejemplo gasóleo ligero, medio, o pesado) que tiene un punto de ebullición inicial superior a aproximadamente 120 °C [250 °F], un 50 % de un punto de al menos aproximadamente 315 °C [600 °F], y un punto extremo hasta aproximadamente 850 °C [1562 °F]. La carga de alimentación también puede incluir gasoil de corte profundo, gasoil de vacío, aceite térmico, aceite residual, carga de ciclo, crudo superior completo, petróleo de arena de alquitrán, petróleo de esquisto bituminoso, combustible sintético, fracciones de hidrocarburos pesadas obtenidas a partir de la hidrogenación destructiva de carbón, alquitrán, breas, asfaltos, cargas de alimentación hidrogenadas obtenidas a partir de cualquiera de los anteriores, y similares. Como se ha de reconocer, la destilación de fracciones de petróleo de mayor punto de ebullición superiores a aproximadamente 400 °C se debe llevar a cabo al vacío con el fin de evitar el craqueo térmico. Las temperaturas de ebullición que se utilizan en el presente documento se expresan en términos de conveniencia del punto de ebullición corregido con la presión atmosférica. Incluso los residuos de alto contenido en metales o los gasóleos de corte más profundo que tienen un punto extremo de hasta aproximadamente 700 °C se pueden someter a craqueo usando la invención.  
20  
25  
30

Aunque la mejora en los rendimientos de propileno puede variar con la carga de alimentación y las condiciones de FCC, el empleo de la invención en unidades de FCC que funcionan de forma convencional con una carga de alimentación habitual y una conversión de un 75 % puede dar como resultado una mejora del rendimiento de propileno de al menos un 0,1 % basado en la carga de alimentación, preferentemente al menos un 3 % y lo más preferentemente al menos un 7 % en comparación con los procesos que usan un catalizador que no contiene la invención. Los rendimientos de GLP de los procesos que usan la invención pueden ser al menos un 0,1 % en peso de carga de alimentación, preferentemente al menos un 5 % y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 12 % en peso mayor en comparación con los procesos que usan un catalizador que no contiene la invención. De forma más inesperada, la invención es más selectiva para el propileno que otros catalizadores. Se ha mostrado que la invención aumenta la selectividad de propileno, definida como el rendimiento de propileno por unidad de GLP en al menos un 2 % con respecto a un catalizador que no contiene la invención, permitiendo de ese modo para una refinería con una capacidad de GLP dada por su compresor de gas húmedo una opción de aumentar la producción de propileno sin añadir otro compresor. Por lo tanto, estos rendimientos se pueden conseguir sin aumentar de forma considerable el gasto de capital para modificar una unidad de FCC convencional, ni requieren hacer funcionar la unidad en condiciones extremadamente severas. Los datos de rendimiento que se han mencionado anteriormente se basan en ensayos llevados a cabo en un equipo Davison Circulating Riser, cuyas condiciones de operación se describen más adelante posteriormente.  
35  
40  
45  
50

Para ilustrar adicionalmente la presente invención y las ventajas de la misma, se dan los siguientes ejemplos específicos. Los ejemplos se dan únicamente con fines ilustrativos y no se pretende que sean una limitación de las reivindicaciones anexas a los mismos. Se ha de entender que la invención no se limita a los detalles específicos que se establecen en los ejemplos.  
55

En los ejemplos, así como en el resto de la memoria descriptiva, todas las partes y porcentajes que se refieren a composiciones o concentraciones de sólidos son en peso a menos que se especifique de otro modo. Sin embargo, todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como en el resto de la memoria descriptiva que se refieran a composiciones de gas son molares o en volumen a menos que se especifique de otro modo.

5 Además, cualquier intervalo de números que se enumera en la memoria descriptiva o las reivindicaciones, tal como los que representan un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, se pretende que incorpore literalmente de forma expresa en el presente documento por referencia o de otro modo, cualquier número que entre dentro de tal intervalo, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo enumerado de ese modo.

La siguiente es una lista de definiciones para abreviaturas que aparecen en los siguientes ejemplos

15 ABD significa densidad aparente media.  
 p significa peso.  
 cc significa centímetro cúbico.  
 g significa gramo.  
 APS significa tamaño medio de partícula.  
 20 DI significa Índice de Davison como se ha definido anteriormente.  
 GLP significa gas licuado del petróleo.  
 l significa litro.  
 min significa minuto.  
 Gravedad API significa Gravedad del Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute).  
 Factor K significa el Factor K de Watson UOP.  
 25 RON significa Índice de Octano de Investigación.  
 LCO significa petróleo de ciclo ligero.  
 MON significa Índice de Octano de Motor.  
 FBP significa punto de ebullición final.  
 30 IBP significa punto de ebullición inicial.  
 Re significa tierra rara.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (Base)

35 Se preparó un catalizador ZSM-5 como sigue a continuación. Se suspendió ZSM-5 (4000 g de base seca) en 12.000 g de agua desionizada. A esta suspensión se añadió clorhidrato de aluminio (200 gramos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de base seca), 400 g (de base seca) de alúmina Catapal-B™, 4200 g (de base seca) de arcilla de caolín y 1200 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado (85 %). La suspensión se mezcló en una mezcladora de alta cizalladura, se molió en un molino de medios Drais de 4 l a 1 l/min y a continuación se secó por pulverización. La secadora por pulverización Bowen se operó a una temperatura de entrada de 400 °C y una temperatura de salida de 150 °C. El catalizador secado por pulverización se calcinó durante 40 minutos a 593 °C. Esta muestra se denomina Catalizador A y sus propiedades se muestran en la Tabla 1.

### 45 Ejemplo 2 (1 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Se preparó un catalizador ZSM-5 que contenía un 1 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como sigue a continuación. Se suspendió polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (50 g) en 5430 g de agua desionizada. A esta mezcla se añadieron 600 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado (85 %), 2000 g (de base seca) de ZSM-5, 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de base seca) a partir de clorhidrato de aluminio, 200 g (de base seca) de alúmina Catapal B y 2050 g (de base seca) de arcilla de caolín. La suspensión se mezcló en una mezcladora de alta cizalladura, se molió en un molino de medios Drais de 4 l a 1 l/min y a continuación se secó por pulverización. La secadora por pulverización Bowen se operó a una temperatura de entrada de 400 °C y una temperatura de salida de 150 °C. El catalizador secado por pulverización se calcinó durante 40 minutos a 593 °C. Esta muestra se denomina Catalizador B y sus propiedades se muestran en la Tabla 1.

### 55 Ejemplo 3 (10 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (no está de acuerdo con la invención)

Se preparó el Catalizador C, con un 10 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de la misma forma que en el Ejemplo 2 con la excepción de que se usaron 500 gramos de polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y la cantidad de arcilla de caolín se disminuyó a 1600 g. Las propiedades del Catalizador C se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 4

65 Los catalizadores de los Ejemplos 1-3 se sometieron a ensayo en una unidad ACE para determinar sus actividades relativas para la producción de propileno y GLP. Los catalizadores se desactivaron con vapor durante 24 horas a 816 °C, con un 100 % de vapor y se mezclaron a un nivel de un 5 % en peso con un catalizador de craqueo que contiene

zeolita Y Aurora™ (disponible en W.R. Grace & Co.-Conn.), que se había tratado con vapor por separado durante 4 horas a 816 °C [1500 °F], 100 % de vapor. Las mezclas de catalizadores se sometieron a ensayo en una unidad de microactividad de lecho fluido ACE Modelo AP a 527 °C. Se llevaron a cabo varios procesos para cada catalizador usando proporciones de catalizador con respecto a petróleo entre 3 y 10. La proporción de catalizador con respecto a petróleo se varió mediante el cambio del peso de catalizador y manteniendo constante el peso de alimentación. El peso de alimentación utilizado para cada proceso fue de 1,5 g y la tasa de inyección de alimentación fue de 3,0 g/minuto. Las propiedades de la alimentación se muestran en la Tabla 4. Los rendimientos interpolados de propileno y GLP para la mezcla de catalizadores para una conversión constante de un 77 % se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar, la invención (Catalizadores B y C) que contenía óxido de hierro añadido aumentó la producción de propileno y GLP con respecto al Catalizador Base A.

**Tabla 1**

<b>Análisis</b>	<b>Catalizador Base A</b>	<b>Catalizador B</b>	<b>Catalizador C</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en peso	25,2	25,2	22,2
Na <sub>2</sub> O, % en peso	0,1	0,17	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % en peso	12,15	11,87	11,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en peso	0,66	1,6	10,12
APS, micrómetros	74	65	58
ABD, g/cc	0,68	0,70	0,72
DI	6	5	12
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	134	131	139
<b><u>24 h a 816 °C [1500 °F], 100 % de vapor</u></b>			
Conversión = 77 %			
% en peso de propileno	7,28	7,44	8,30
% en peso de GLP	21,43	21,58	23,23

**Ejemplo 5 (Catalizador Base)**

Se preparó un catalizador ZSM-5 por preparación de una suspensión de 1364 gramos (1200 gramos de base seca) de ZSM-5 y 171 gramos (120 gramos de base seca) de alúmina Catapal B en agua hasta un 32 % en peso de sólidos. A la suspensión se añadieron 279 gramos (60 gramos de base seca) de clorhidrato de aluminio, 1482 gramos (1260 gramos de base seca) de arcilla de caolín y 578 gramos de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado. La suspensión se molió en un molino de medios Drais de 4-litros a 1,2 litros/min y a continuación se secó por pulverización. La secadora por pulverización Bowen se operó con una temperatura de entrada de 400 °C y una temperatura de salida de 150 °C. El catalizador secado por pulverización se calcinó durante 2 horas a 593 °C. Las propiedades del Catalizador D se muestran en la Tabla 2.

**Ejemplo 6 (2 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de FeCl<sub>2</sub>)**

Se preparó el Catalizador E, con un 2 % en peso añadido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la misma forma que en el Ejemplo 5 con la excepción de que se añadieron 149 gramos de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (60 gramos basado en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a la suspensión y la cantidad de arcilla de caolín se disminuyó a 1412 gramos. Las propiedades del Catalizador E se muestran en la Tabla 2.

**Ejemplo 7 (4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de FeCl<sub>2</sub>)**

Se preparó el Catalizador F, con un 4 % en peso añadido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la misma forma que en el Ejemplo 5 con la excepción de que se añadieron 299 gramos de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (120 gramos basado en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a la suspensión y la cantidad de arcilla de caolín se disminuyó a 1341 gramos. Las propiedades del Catalizador F se muestran en la Tabla 2.

**Ejemplo 8**

Los catalizadores de los Ejemplos 5-7 se sometieron a ensayo en una unidad ACE para determinar sus actividades relativas para la producción de propileno y GLP. Los catalizadores de ZSM-5 se desactivaron con vapor durante 24 horas a 816 °C, con un 100 % de vapor y se mezclaron a un 5 % en peso con un catalizador de craqueo Aurora™ (disponible en W.R. Grace & Co.-Conn.), que se había tratado con vapor por separado durante 4 horas a 816 °C [1500 °F], 100 % de vapor. Las mezclas de catalizadores se sometieron a ensayo en una unidad de microactividad de lecho fluido ACE Modelo AP a 527 °C. Se llevaron a cabo varios procesos para cada catalizador usando

proporciones de catalizador con respecto a petróleo entre 3 y 10. La proporción de catalizador con respecto a petróleo se varió mediante el cambio del peso de catalizador y manteniendo constante el peso de alimentación. El peso de alimentación utilizado para cada proceso fue de 1,5 g y la tasa de inyección de alimentación fue de 3,0 g/minuto. Las propiedades de la alimentación se muestran en la Tabla 4. Los rendimientos interpolados de propileno y GLP para las mezclas de catalizadores para una conversión constante de un 77 % se muestran en la Tabla 2. Los datos muestran que el catalizador con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> añadido (a partir de FeCl<sub>2</sub>) aumentó la producción de propileno y GLP en comparación con el catalizador base D.

**Tabla 2**

Análisis	Catalizador E		Catalizador F	
	Catalizador Base D	(2 % de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(4 % de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en peso	25,85	24,90	24,15	
Na <sub>2</sub> O, % en peso	0,16	0,13	0,13	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % en peso	11,96	12,12	12,18	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en peso	0,73	2,40	4,37	
APS, micrómetros	8	6	4	
ABD, g/cc	0,68	0,71	0,74	
DI	136	140	144	
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	86	75	81	
<b>24 h a 816 °C [1500 °F], 100 % de vapor</b>				
Conversión = 77 %				
% en peso de propileno	7,29	7,85	7,76	
% en peso de GLP	21,44	22,49	22,13	

10

**Ejemplo 9**

Se preparó un catalizador de ZSM-5 al 70 % que contenía hierro como sigue a continuación. Se suspendió ZSM-5 (5820 g de base seca) en agua a un 48 % en peso de sólidos. A la suspensión de ZSM-5, se añadieron 446 g de tetrahidrato de cloruro de hierro II. La suspensión se mezcló bien y a continuación se secó por pulverización en una secadora de pulverización Bowen. El producto resultante se calcinó durante 2 horas a 537 °C. El producto contenía un 2,8 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La ZSM-5 calcinada que contenía Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1444 g de base seca) se suspendió en agua con 80 g (de base seca) de alúmina Catapal B, 176 g (de base seca) de arcilla Natka, 174 g de clorhidrato de aluminio (23 % de sólidos), y 494 g de ácido fosfórico concentrado. La suspensión se mezcló bien y a continuación se molió en un molino de medios Drais de 4 l a 1 l/min. La suspensión se secó por pulverización en una secadora de pulverización Bowen. La secadora de pulverización Bowen se operó con una temperatura de entrada 400 °C y una temperatura de salida 150 °C. El catalizador secado por pulverización se calcinó durante 2 horas a 593 °C. Este catalizador se denomina Catalizador G. Las propiedades se muestran en la Tabla 3.

25

**Tabla 3**

Propiedad	Catalizador G
Área superficial	177 m <sup>2</sup> /g
Área superficial-Zeolita	153 m <sup>2</sup> /g
Área superficial-Matriz	25 m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,651 % en peso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,334 % en peso
Na <sub>2</sub> O	0,133 % en peso
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15 % en peso

**Ejemplo 10**

Los Catalizadores D y G se sometieron a ensayo en forma de mezclas con el catalizador de craqueo Aurora™, un catalizador de FCC disponible en el mercado de W. R. Grace & Co.-Conn., en una unidad de microactividad de lecho fluido ACE Modelo AP a 527 °C. Los Catalizadores D y G se desactivaron con vapor en un reactor de lecho fluidizado durante 24 horas a 816 °C en una atmósfera de un 100 % de vapor antes de que se mezclaran con un

30

nivel de un 1 % en peso de ZSM-5 con catalizador de craqueo Aurora desactivado con vapor. El ensayo de los catalizadores para un nivel constante de ZSM-5 da una medición normalizada de la actividad de los Catalizadores D y G, que contienen diferentes niveles de ZSM-5. Las mezclas de catalizadores se sometieron a ensayo en una unidad de microactividad de lecho fluido ACE Modelo AP a 527 °C. Se llevaron a cabo varios procesos para cada catalizador usando proporciones de catalizador con respecto petróleo entre 3 y 10. La proporción de catalizador con respecto petróleo se varió mediante el cambio del peso de catalizador y manteniendo constante el peso de la alimentación. El peso de alimentación utilizado para cada proceso fue de 1,5 g y la tasa de inyección de alimentación fue de 3,0 g/minuto. Los rendimientos de hidrocarburo de ACE se interpolaron para conversión constante para comparar los catalizadores. Las propiedades de la alimentación se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4**

Gravedad API	25,5
Factor K	11,94
Azufre	0,369
Nitrógeno Total	0,12
Carbono de Conradson	0,68
<b><u>Destilación Simulada, % en volumen</u></b>	
IBP	153 °C [307 °F]
10 %	319 °C [607 °F]
30 %	393 °C [740 °F]
50 %	437 °C [818 °F]
70 %	484 °C [904 °F]
90 %	556 °C [1034 °F]
FBP	680 °C [1257 °F]

Los datos de ACE (Tabla 5) muestran que el Catalizador G, con más de un 1 % de hierro añadido, produce un 25 % más de propileno que el Catalizador D, que no contiene más de un 1 % de hierro añadido.

**Tabla 5**

	<b>Catalizador Base</b>	<b>Catalizador D</b>	<b>Catalizador G</b>
Conversión	76,00	76,00	76,00
Proporción de catalizador con respecto a petróleo	6,76	6,42	5,90
Hidrógeno, % en peso	0,10	0,09	0,09
Gas seco total, % en peso	4,28	4,01	4,01
Propileno, % en peso	6,33	8,20	8,70
C3 totales, % en peso	7,21	9,25	9,77
C4= totales, % en peso	8,04	9,33	9,73
C4 totales, % en peso	12,74	14,69	15,06
Gas húmedo total, % en peso	24,23	27,95	28,85
Gasolina C5+, % en peso	48,73	45,09	44,38
RON	92,56	93,96	93,87

(continuación)

	Catalizador Base	Catalizador D	Catalizador G
MON	80,76	81,62	81,62
LCO, % en peso	18,07	18,38	18,38
Fondo, % en peso	5,93	5,62	5,62
Coque, % en peso	3,04	2,96	2,77

**Ejemplo 11**

- 5 Se preparó una serie de catalizadores que contenían ZSM-5 en un 70 % en peso con un intervalo de niveles de hierro y fósforo. Los catalizadores se prepararon todos mediante el siguiente método. Se suspendieron conjuntamente ZSM-5, clorhidrato de aluminio, alúmina Catapal B, arcilla Natka, tetrahidrato de cloruro de hierro II, y ácido fosfórico en agua a un 40-45 % de nivel de sólidos. Catapal B y clorhidrato del aluminio proporcionaron un 4 % en peso (de base seca) y un 2 % en peso (de base seca), respectivamente, de la composición de catalizador total.
- 10 La suspensión se molió en un molino de medios Drais de 4 l a 1 l/min y a continuación se secó por pulverización en una secadora de pulverización Bowen. La secadora de pulverización se operó con una temperatura de entrada de 400 °C y una temperatura de salida de 150 °C. El producto se calcinó durante 2 horas a 537 °C.

Las formulaciones de los catalizadores, preparados de este modo, se perfilan a continuación:

- 15
- (a) Catalizador H: 70 % de ZSM-5/1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12,1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (b) Catalizador I: 70 % de ZSM-5/1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/13,1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (c) Catalizador J: 70 % de ZSM-5/1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/14,1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (d) Catalizador K: 70 % de ZSM-5/2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - 20 (e) Catalizador L: 70 % de ZSM-5/2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/13,5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (f) Catalizador M: 70 % de ZSM-5/2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (g) Catalizador N: 70 % de ZSM-5/4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/13 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (h) Catalizador O: 70 % de ZSM-5/4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/14,5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - (i) Catalizador P: 70 % de ZSM-5/4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 25

Las propiedades de los catalizadores se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6**

<b>Propiedad</b>	<b>Unidades</b>	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador	Catalizador
		H	I	J	K	L	M	N	O	P		
Área superficial	m <sup>2</sup> /g	265	235	223	256	236	220	252	234	220	220	220
Área superficial-Zeolita	m <sup>2</sup> /g	221	206	191	221	206	198	214	208	195	195	195
Área superficial-Matriz	m <sup>2</sup> /g	44	29	32	35	30	22	38	27	25	25	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% en peso	14,704	13,449	13,613	13,534	13,219	12,473	12,283	12,403	11,465	11,465	11,465
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% en peso	1,338	1,209	1,301	2,607	2,659	2,649	3,994	4,151	4,12	4,12	4,12
Na <sub>2</sub> O	% en peso	0,155	0,147	0,14	0,137	0,133	0,125	0,141	0,14	0,119	0,119	0,119
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% en peso	10,426	12,443	14,061	11,361	13,002	14,717	12,796	13,668	15,546	15,546	15,546



**Ejemplo 12**

Los catalizadores D y H-P se sometieron a ensayo en forma de mezclas con Aurora™, un catalizador de W.R. Grace & Co.-Conn., en una unidad de microactividad de lecho fluido ACE Modelo AP a 527 °C. Los catalizadores de ZSM-5 se desactivaron con vapor en un reactor de lecho fluidizado durante 24 horas a 816 °C en una atmósfera de un 100 % de vapor antes de que se mezclaran a un nivel de un 2 % en peso de ZSM-5 con catalizador Aurora™ desactivado con vapor. El ensayo de los catalizadores a un nivel constante de ZSM-5 da una medición normalizada de la actividad del Catalizador D y los Catalizadores H-P, que contienen diferentes niveles de ZSM-5. Los procesos de ACE se llevaron a cabo como se ha descrito en el Ejemplo 3. Los datos de ACE (Tabla 7) muestran que los Catalizadores H-P, con más de un 1 % de hierro añadido, producen mayores niveles de propileno que los producidos por el Catalizador D, que no contiene más de un 1 % de hierro añadido.

Tabla 7

	H	I	J	K	L	M	N	O	P	D	Base
Conversion, % en peso	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
Proporción de catalizador con respecto a petróleo	5,80	6,33	5,71	5,53	5,88	5,25	5,91	5,68	5,70	5,64	5,76
Hidrógeno, % en peso	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
Etileno, % en peso	0,62	0,77	0,68	0,65	0,75	0,80	0,70	0,67	0,88	0,61	0,49
Gas seco total, % en peso	1,51	1,72	1,54	1,51	1,62	1,66	1,56	1,52	1,74	1,47	1,41
Propileno, % en peso	7,72	8,73	8,22	7,80	8,33	8,76	7,93	7,98	9,08	7,60	4,83
C3 totales, % en peso	8,65	10,18	9,23	8,76	9,41	9,82	8,94	8,92	10,24	8,53	5,57
C4= totales, % en peso	9,42	9,71	9,36	9,18	9,29	9,43	8,99	9,27	9,51	9,15	7,31
C4 totales, % en peso	14,58	15,56	14,70	14,33	14,85	14,77	14,35	14,27	15,20	14,24	11,76
GLP, % en peso	23,23	25,74	23,93	23,09	24,26	24,59	23,29	23,19	25,44	22,77	17,33
Gas húmedo total, % en peso	24,74	27,95	25,47	24,60	25,89	26,25	24,85	24,71	27,18	24,24	18,74
Gasolina C5+, % en peso	45,26	41,65	44,50	45,57	43,80	43,76	45,09	44,79	43,05	46,00	51,45
RON	93,64	93,66	93,89	93,70	93,82	93,76	93,66	93,68	93,73	93,73	92,10
MON	80,88	80,22	81,09	80,92	81,17	80,99	81,03	80,85	81,08	81,00	79,96
LCO, % en peso	20,76	20,78	20,52	20,60	20,55	20,41	20,48	20,57	20,38	20,45	20,63
Fondo, % en peso	6,24	6,22	6,48	6,40	6,45	6,59	6,52	6,43	6,62	6,55	6,37
Coque, % en peso	3,01	3,40	3,04	2,83	3,32	3,00	3,07	3,50	2,78	2,76	2,81

**Ejemplo 13 (Catalizador R)**

Se preparó un catalizador de ZSM-5 estabilizado con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como sigue a continuación. Se mezcló óxido férrico (250 g) en 5453 g de agua desionizada. Posteriormente, se añadieron 1218 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado (solución al 85 %), 2000 g (de base seca) de ZSM-5, 91 g (de base seca) de clorhidrato de aluminio, 200 g (de base seca) de alúmina Catapal B™ y 1700 g (de base seca) de arcilla de caolín para componer la solución. La suspensión se molió a continuación en un molino de medios Draiss de 4 litros a 1,2 litros/min y se secó por pulverización en una secadora de pulverización Bowen. La secadora de pulverización se operó con una temperatura de entrada de 400 °C y una temperatura de salida de 150 °C. El producto se calcinó durante 2 horas a 593 °C. La muestra se denominó Catalizador R y sus propiedades se muestran en la Tabla 8.

Se desactivaron un catalizador de craqueo de FCC base y los catalizadores de ZSM-5 (Catalizador R y OlefinsUltra™, un aditivo que contiene ZSM-5 en un 40 % en peso de W.R. Grace & Co.-Conn. que contiene menos de un 1 % de hierro, denominado Catalizador Q) de la siguiente manera antes de someterse a ensayo. El catalizador de craqueo base usado es el catalizador de craqueo Libra™ (disponible en W.R. Grace & Co.-Conn.), que se impregnó en primer lugar hasta humedad incipiente fijando como objetivo 1000 ppm de Ni y 1000 ppm de V con soluciones de naftenato de vanadio al 3 % en pentano y octoato de níquel al 8 % en pentano, respectivamente. La muestra se trató previamente en una mufla antes de la etapa de impregnación y se trató posteriormente después de la etapa de impregnación para retirar por combustión los disolventes. Los procedimientos tanto de tratamiento previo como de tratamiento posterior incluyeron una etapa de secado (204 °C durante 1 hora) y una etapa de calcinación (593 °C durante 3 horas). La muestra calentada se desactivó a continuación durante 20 horas a 788 °C usando el método de tratamiento de vapor de propileno cíclico (CPS). La descripción del método de CPS se ha publicado en L. T. Boock, T. F. Petti, y J. A. Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming de Fluid Catalytic Cracking Catalysts," Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, pág. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6. Los catalizadores Q y R se desactivaron hidrotérmicamente por separado en un reactor de vapor de lecho fluidizado durante 24 horas a 816 °C sin ninguna cantidad añadida de Ni ni V.

Se mezcló aproximadamente un 70 % en peso del catalizador de craqueo Libra desactivado mediante CPS con un 30 % del catalizador OlefinsUltra™ desactivado por separado. De forma similar, se realizaron una mezcla 70/30 y una mezcla 85/15 usando catalizador de craqueo Libra desactivado mediante CPS y Catalizador R desactivado por separado, respectivamente. Las propiedades del catalizador Libra reciente y desactivado, el catalizador OlefinsUltra™ (Catalizador Q) y el Catalizador R se informan en la Tabla 8.

35

**Tabla 8**

		<b>Catalizador Base</b>	<b>Catalizador Q<sup>1</sup></b>	<b>Catalizador R</b>
<b><u>PROPIEDADES RECIENTES</u></b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(% en peso)	48,7	27,7	22,4
SiO <sub>2</sub>	(% en peso)	48,0	60,5	56,8
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(% en peso)	2,03	0,03	0,03
Na <sub>2</sub> O	(% en peso)	0,32	0,27	0,12
SO <sub>4</sub>	(% en peso)	0,10	0,10	<0,01
TiO <sub>2</sub>	(% en peso)	0,49	0,78	0,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(% en peso)	0,41	0,60	5,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(% en peso)	0,04	10,92	15,01
<b><u>Área superficial</u></b>				
Total	(m <sup>2</sup> /g)	364	145	112
Zeolita	(m <sup>2</sup> /g)	278	123	100
<b><u>PROPIEDADES DESACTIVADAS</u></b>				
		<b>1000/1000 ppm de Ni/V CPS 787 °C [1450 °F]</b>	<b>24 h/816 °C [1500 °F] 100 % de vapor</b>	<b>24 h/816 °C [1500 °F] 100 % de vapor</b>
Níquel (Ni)	ppm	838	21	50

		(continuación)		
		Catalizador Base	Catalizador Q <sup>1</sup>	Catalizador R
Vanadio (V)	ppm	990	50	40
<b>Área superficial</b>				
Total	(m <sup>2</sup> /g)	229	130	125
Zeolita	(m <sup>2</sup> /g)	165	87	94
Tamaño de celdilla	Å	24,29	-	-

<sup>1</sup> OlefinsUltra™, aditivo que contiene ZSM-5 en un 40 % en peso de W.R. Grace & Co.-Conn. que contiene menos de un 1 % de hierro.

La evaluación del rendimiento de los catalizadores desactivados con vapor indicados anteriormente en una unidad de FCC se llevó a cabo usando la unidad Davison Circulating Riser (DCR). La descripción y la operación de esta unidad se ha discutido con detalle en las siguientes publicaciones: 1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, y S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; y 2) G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalizador Performance in the Laboratory," en Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee y M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volumen 76, pág. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

Se usó una mezcla de dos alimentaciones de FCC comerciales con las propiedades que se muestran en la Tabla 9 para el ensayo. En cada uno de los experimentos, la DCR se operó en condiciones de regeneración de "combustión completa", donde "combustión completa" se define como las condiciones en las que la cantidad de aire añadido al regenerador es suficiente para convertir todas las especies de coque del catalizador de FCC gastado en CO<sub>2</sub>.

La DCR se cargó inicialmente con aproximadamente 2000 g de cada mezcla de catalizadores. Las condiciones usadas fueron una temperatura superior de Riser de 545 °C, una temperatura de regenerador de 727 °C con un exceso de un 1 % de O<sub>2</sub> en el regenerador (y operando en el modo de combustión completa). La conversión en productos útiles se varió mediante el cambio de la temperatura de calentamiento previo de la alimentación antes de la introducción en la unidad. Los rendimientos en estado estacionario se determinaron en cada conversión para todos los catalizadores.

Como se puede observar en la Tabla 10, y en las Figuras 1 y 2, el Catalizador que contiene un 30 % de Catalizador R muestra rendimientos de olefinas ligeras C3 considerablemente mayores para una conversión constante (Figura 1) y un rendimiento de propileno mayor frente a GLP (Figura 2) que el Catalizador Libra que contiene un 30 % de Catalizador Q (OlefinsUltra™). El Catalizador que contiene un 30 % de Catalizador Q y el catalizador que contiene un 15 % en peso de Catalizador R, mostraron rendimientos de propileno ligeramente diferentes a GLP constante, pero el último Catalizador tiene menos de la mitad del ZSM-5 presente que está presente en el primero. Este conjunto de datos muestra que el catalizador de ZSM-5 que contiene hierro (Catalizador R) tiene una actividad de propileno mucho mayor y produce una mayor proporción de propileno con respecto a butileno que el catalizador de ZSM-5 sin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> añadido (Catalizador Q).

**Tabla 9**

Gravedad API	24,2
Factor K	11,95
Azufre	0,373
Nitrógeno total	0,08
Carbono Conradson	0,91
<b>Destilación simulada, % en volumen</b>	
IBP	227 °C [441 °F]
10 %	362 °C [683 °F]
30 %	411 °C [772 °F]
50 %	447 °C [837 °F]

# ES 2 730 002 T3

(continuación)

70 %	487 °C [909 °F]
90 %	548 °C [1018 °F]
FBP	623 °C [1154 °F]

**Tabla 10**

	30 % de Catalizador Q	30 % de Catalizador R	15 % de Catalizador R
Conversión a un 78 %			
Rendimiento de H <sub>2</sub> % en peso	0,08	0,09	0,08
Rendimiento de CH <sub>4</sub> % en peso	1,01	0,94	0,99
C2 % en peso	0,64	0,60	0,62
C2= % en peso	1,40	1,69	1,36
C3 Total % en peso	12,64	14,14	12,30
C3= % en peso	11,47	12,90	11,19
C4 Total % en peso	16,19	16,54	15,97
C4= Total % en peso	11,90	12,28	11,89
C3=/C4= Total	0,96	1,05	0,94
GLP (% en peso)	28,83	30,68	28,27
Gasolina % en peso	41,93	39,72	42,53
Índice de octano de investigación	96,15	96,54	96,31
LCO % en peso	16,01	15,87	16,05
Fondo % en peso	5,99	6,13	5,95
Coque % en peso	4,01	4,19	4,05

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de catalizador particulada fluidizable que comprende:
  - 5 (a) zeolita de pentasil que tiene un almacén de sílice/alúmina,
  - (b) de un 10 a un 24 por ciento en peso de fósforo, medido como  $P_2O_5$ ,
  - (c) de un 1 a un 10 por ciento en peso de hierro, medido como  $Fe_2O_3$ , presente fuera del almacén de pentasil, y
  - (d) matriz,
- 10 en la que la cantidad de fósforo y óxido de hierro anteriores se basan en la cantidad de partículas que contienen la zeolita de pentasil y la composición tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 20 a 200 micrómetros y un Índice de Desgaste (DI) de Davison de menos de 10.
- 15 2. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en la que está presente fosfato de hierro en la matriz.
3. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además una zeolita adicional adecuada para el craqueo de hidrocarburos en un proceso de craqueo catalítico fluidizado.
- 20 4. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en la que dicha zeolita adicional es faujasita.
5. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en la que la zeolita adicional se selecciona entre zeolita Y, REY, REUSY, y las mezclas de las mismas.
- 25 6. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en la que la zeolita adicional está presente en partículas separadas de las partículas que comprenden la zeolita de pentasil.
7. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 5 en la que la zeolita de pentasil es ZSM-5 o ZSM-11.
- 30 8. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 en la que la composición de catalizador comprende al menos un 15 % en peso de zeolita Y, preferentemente de un 15 % a un 60 % en peso de zeolita Y, preferentemente de un 25 % a un 40 % en peso de zeolita Y, basándose dicha cantidad de zeolita Y en la composición de catalizador total.
- 35 9. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 6 en la que el fósforo está presente en las partículas que contienen la zeolita de pentasil.
- 40 10. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 en la que las partículas que contienen pentasil comprenden al menos un 8 % en peso de fósforo, preferentemente al menos un 10 % en peso de fósforo.
11. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 en la que las partículas que contienen pentasil comprenden una matriz y fosfato de hierro en la matriz presente.
- 45 12. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 6 en la que el óxido de hierro está presente en una cantidad que varía de un 1 a un 10 % en peso de las partículas que contienen la zeolita de pentasil.
13. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 12 en la que está presente óxido de hierro en las partículas que contienen pentasil.
- 50 14. Un proceso de craqueo catalítico que comprende:
  - (a) introducir una carga de alimentación de hidrocarburos en una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico comprendida por una zona de reacción, una zona de extracción, y una zona de regeneración, carga de alimentación que se caracteriza por tener un punto de ebullición inicial de 120 °C con puntos extremos hasta 850 °C;
  - 55 (b) craquear catalíticamente dicha carga de alimentación en dicha zona de reacción a una temperatura de 400 °C a 700 °C, haciendo que la carga de alimentación esté en contacto con un catalizador de craqueo fluidizable que comprende;
  - 60 (i) zeolita de pentasil que tiene un almacén de sílice/alúmina,
  - (ii) de un 10 a un 24 por ciento en peso de fósforo, medido como  $P_2O_5$ ,
  - (iii) de un 1 a un 10 por ciento en peso de hierro, medido como  $Fe_2O_3$ , presente fuera del almacén de pentasil, y
  - 65 (iv) matriz,

en la que las cantidades de fósforo y óxido de hierro se basan en la cantidad de partículas que contienen zeolita de pentasil y la composición de catalizador tiene un Índice de Desgaste (DI) de Davison de menos de 10;

(c) extraer las partículas de catalizador usadas recuperadas con un fluido de extracción en una zona de extracción para retirar del mismo cierta cantidad de material hidrocarbonáceo; y

(d) recuperar el material hidrocarbonáceo extraído de la zona de extracción y hacer circular las partículas de catalizador usadas extraídas en el regenerador o la zona de regeneración; y regenerar dicho catalizador de craqueo en una zona de regeneración mediante retirada por combustión de una cantidad significativa de coque sobre dicho catalizador, y con cualquier componente de combustible añadido para mantener el catalizador regenerado a una temperatura que mantenga el reactor de craqueo catalítico a una temperatura de 400 °C a 700 °C; y

(e) reciclar dicho catalizador caliente regenerado a la zona de reacción.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el catalizador de craqueo fluidizable es una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el catalizador de craqueo comprende una zeolita adicional adecuada para el craqueo de hidrocarburos en un proceso de craqueo catalítico fluidizado, comprendiendo la zeolita adicional al menos un 15 % en peso, preferentemente de un 15 a un 60 % en peso, preferentemente de un 25 a un 45 % en peso basado en el catalizador de craqueo fluidizable total.

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el catalizador de craqueo comprende una zeolita adicional adecuada para el craqueo de hidrocarburos en un proceso de craqueo catalítico fluidizado y la zeolita de pentasil es ZSM-5 o ZSM-11.

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el catalizador de craqueo comprende una zeolita adicional adecuada para el craqueo de hidrocarburos en un proceso de craqueo catalítico fluidizado y está presente fósforo en las partículas que contienen la zeolita de pentasil.

19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que dicha carga de alimentación se craquea catalíticamente en dicha zona de reacción a una temperatura de 500 a 550 °C.

FIG. 1

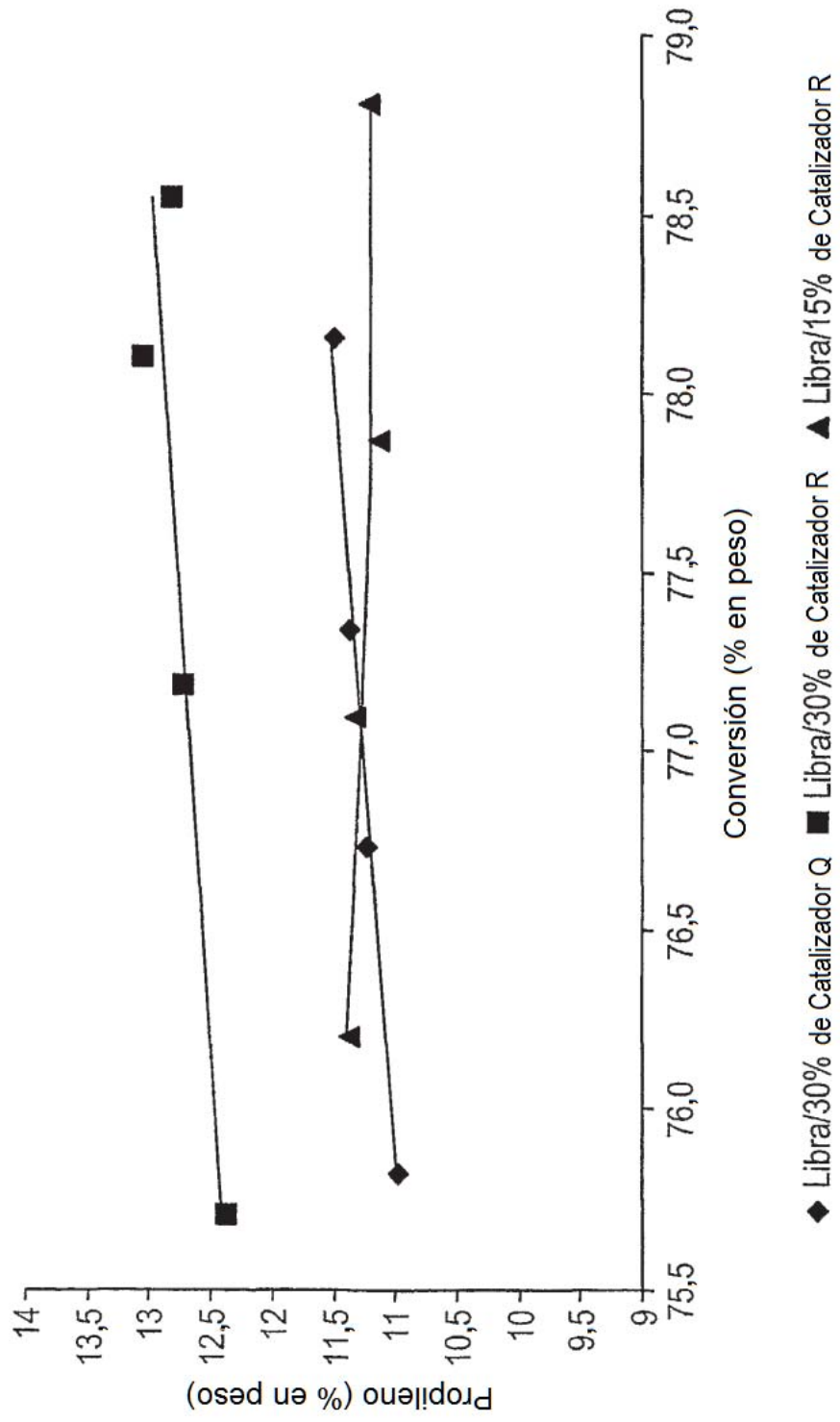




FIG. 2

