

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 074**

51 Int. Cl.:

B01J 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2009 PCT/KR2009/000573**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2009 WO09099309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2009 E 09707252 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2248582**

54 Título: **Catalizador para el craqueo catalítico de hidrocarburos, que se usa en la producción de olefina ligera, y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

05.02.2008 KR 20080011933

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

09.07.2020

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**CHOO, DAE HYUN;
KIM, HONG CHAN;
KIM, SUK JOON;
KIM, JI MIN;
KIM, TAE JIN;
CHOI, SUN;
OH, SEUNG HOON;
KIM, YONG SEUNG;
PARK, DEUK SOO;
PARK, YOUNG KI;
LEE, CHUL WEE;
KIM, HEE YOUNG;
CHOI, WON CHOON;
KANG, NA YOUNG y
SONG, BU SUB**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 773 074 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 para el craqueo catalítico de hidrocarburos, que se usa en la producción de olefina ligera, y método de producción de la misma

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un catalizador de tamiz molecular poroso estable de manera hidrotérmica y a un método de preparación del mismo, y más particularmente a un catalizador de tamiz molecular poroso estable de manera hidrotérmica, que, incluso en una atmósfera de alta temperatura y humedad, tiene una estructura relativamente estable y puede mantener su actividad catalítica, y a un método de preparación del mismo.

10

Antecedentes de la técnica

Los materiales inorgánicos porosos que tienen una estructura de grupos -Si-OH-Al- se han usado ampliamente en el campo de catalizadores de tamiz molecular porosos porque tienen abundantes poros, una gran área superficial específica y muchos sitios activos y sitios ácidos.

15

Este catalizador de tamiz molecular poroso se usa en, por ejemplo, reacciones catalíticas heterogéneas, tales como diversas reacciones de oxidación/reducción, incluyendo reacciones de craqueo catalítico, reacciones de isomerización y reacciones de esterificación, particularmente reacciones catalíticas heterogéneas que requieren estabilidad térmica en una atmósfera rigurosa de alta temperatura y humedad. En este caso, sin embargo, el catalizador tiene problemas en que, cuando se coloca en una atmósfera de vapor de más de 500°C, se producirá la desaluminación de su estructura tetraédrica, lo que conduce a su rotura estructural, y al mismo tiempo, se reducirán los sitios ácidos del catalizador, dando como resultado una rápida reducción en la actividad catalítica. De manera adicional, dado que se requiere una alta resistencia mecánica para estos catalizadores de tamiz molecular microporosos con el fin de usarse en procedimientos petroquímicos catalíticos fluidizados industriales para el craqueo catalítico de nafta, se usan un complejo inorgánico y una matriz (arcilla) para producir catalizadores esféricos en este área.

20

25

30

Por tanto, dado que el catalizador de tamiz molecular microporoso comprende muchos componentes tales como agente de unión, matriz y moléculas porosas, el mantenimiento de la estabilidad térmica de los respectivos componentes es uno de los factores más importantes para producir un catalizador de tamiz molecular microporoso adecuado. Por ejemplo, el derrumbe de la estructura de la matriz, que se usa para el catalizador de tamiz molecular microporoso, disminuye drásticamente la velocidad de reacción de craqueo catalítico de nafta.

35

Por un lado, con el fin de lograr un rendimiento alto de etileno y propileno en el procedimiento de craqueo catalítico de nafta, se requiere controlar la característica de sitio ácido en la zeolita molecular microporosa. Si la cantidad de sitios ácidos es grande o la fuerza de acidez es relativamente fuerte, la reacción de deshidrogenación es más rápida y, por tanto, aumenta el rendimiento de hidrocarburos saturados tales como metano y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

40

Por otro lado, si la cantidad de sitios ácidos es pequeña o la fuerza de acidez es relativamente débil, disminuye la conversión del hidrocarburo y, por tanto, disminuye el rendimiento de olefinas ligeras.

45

Tal como se mencionó anteriormente, con el fin de producir olefinas ligeras a partir de hidrocarburos tales como nafta mediante craqueo catalítico usando catalizador de un modo eficaz, se requieren muchas características del catalizador. Especialmente, se considera que la estabilidad térmica es el factor más importante porque el catalizador de craqueo catalítico funciona en condiciones de alta temperatura y alta humedad. Muchas investigaciones se han propuesto aumentar la estabilidad térmica.

50

En cuanto a estos métodos, la patente estadounidense n.º 5.039.644 da a conocer un método para preparar un catalizador que es estable a alta temperatura y que comprende el 0,5-15% en peso de P₂O₅ incrustado en óxidos de metal porosos tales como TiO₂, ZrO₂, mezclas de TiO₂-ZrO₂, mezclas de TiO₂-Al₂O₃ o mezclas de ZrO₂-Al₂O₃. Sin embargo, esta patente no explica cómo lograr un rendimiento alto de olefinas ligeras a partir del craqueo catalítico de hidrocarburos usando zeolita.

55

La patente estadounidense n.º 4.977.122 da a conocer un catalizador estable de manera hidrotérmica, que comprende: (a) una zeolita cristalina; (b) una matriz de óxido inorgánico (por ejemplo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, zirconia, titania, boria, cromia, arcilla, etc.); y (c) partículas discretas de alúmina que contiene fósforo dispersado también en dicha matriz, habiéndose preparado dichas partículas discretas poniendo en contacto alúmina con un compuesto de fósforo seleccionado del grupo que consiste en una sal de metal alcalinotérreo (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) de ácido fosfórico o ácido fosforoso y mezclas de los mismos.

60

La patente estadounidense n.º 6.835.863 da a conocer un procedimiento para producir olefinas ligeras mediante el craqueo catalítico de nafta (punto de ebullición: 27-221°C) usando un catalizador granulado que contiene el 5-75%

65

en peso de ZSM-5 y/o ZSM-11, el 25-95% en peso de sílice o caolín y el 0,5-10% en peso de fósforo. Sin embargo, no hay mención del material de partida de fósforo específico o de la estabilidad hidrotérmica del catalizador moldeado.

5 Mientras tanto, la patente estadounidense n.º 6.211.104 da a conocer un catalizador para craqueo catalítico, que comprende el 10-70% en peso de arcilla, el 5-85% en peso de óxidos inorgánicos y el 1-50% en peso de zeolita. La zeolita usada en el catalizador consiste en el 0-25% en peso de zeolita Y o zeolita REY, y el 75-100% en peso de zeolita de tipo pentasil (con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-60$) seleccionada de zeolitas ZSM-5, ZSM-8 y ZSM-11 que contienen el 2-8% en peso de P_2O_5 y el 0,3-3% en peso de Al_2O_3 o MgO o CaO . Los materiales de partida de dichos compuestos de aluminio o magnesio o calcio se seleccionan de disoluciones acuosas de sus nitratos, clorhidrato o sulfatos. Particularmente, se describe que el catalizador muestra una excelente producción de olefinas incluso cuando se trata previamente en una atmósfera del 100% de vapor a 800°C durante 4-27 horas. Sin embargo, en dicha patente, no se da a conocer tecnología para ajustar/seleccionar y cargar las especies químicas de P específicas, los metales añadidos se limitan a Al, Mg y Ca, y se usa una sal de metal soluble en agua convencional de manera que los cationes de Al, Mg o Ca, que se generan durante la preparación del catalizador, pueden someterse a intercambio iónico fácilmente con los protones de la zeolita, dando como resultado la pérdida de sitios ácidos. Por este motivo, se cree que no es fácil preparar el catalizador propuesto en dicha patente en las condiciones de síntesis especificadas.

10 En la publicación estadounidense n.º 2005/0020867 A1, se da a conocer el catalizador para la producción de olefina ligera. Dicho catalizador se prepara mediante las etapas que comprenden que la ZSM-5 tratada con el 1~10% en peso de P_2O_5 , el 0~10% en peso de RE_2O_3 (RE representa elementos de tierras raras), el 0,7~15% en peso de óxidos de metal de transición (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Mn), se complete mediante secado y calcinación, y luego se mezcle con arcilla y agentes de unión inorgánicos (sílice, alúmina, sílice-alúmina), seguido por secado por pulverización. La presente ZSM-5, que es rica en sílice (mayor razón Si/Al), puede reducir la reacción de aromatización y de transferencia de hidrógeno. Sin embargo, la ZSM-5 rica en sílice no es rentable debido a su complicado método de síntesis, débil para el rendimiento de la matriz y la estabilidad estructural mediante rigurosos tratamientos térmicos con agentes de unión inorgánicos y arcilla, que no son estables a vapor de alta temperatura. Esto puede provocar una reducción de la actividad de craqueo catalítico de la zeolita.

20 En la patente estadounidense n.º 6.613.710, se usan el 40~80% en peso de arcilla modificada con P, el 1~20% en peso de alúmina semibásica y el 0,5~15% en peso de ZSM-5 para el catalizador de la reacción de craqueo catalítico. La arcilla modificada con P se obtiene tratando arcilla y ácido fosfórico a 15~40°C durante 1~16 horas, y preparando alúmina semibásica a partir de suspensión de aluminato de sodio y sulfato de aluminio a pH 7,5~9. El presente catalizador produce más GLP en el craqueo de aceite residual en un intervalo de p.e. de 315~528°C. Esta patente no es para el catalizador huésped sino para la tecnología de catalizador aditivo de potenciamiento de GLP, y no hay divulgación de mejora de estabilización hidrotérmica y producción de olefinas ligeras.

30 En la patente estadounidense n.º 5.670.037, se propone ZSM-5 modificada con metal de tierras raras y calcinada mediante sol de fosfato de aluminio para el craqueo catalítico de hidrocarburos para aumentar el rendimiento de olefinas ligeras. Se prepara mezclando P_2O_5 y zeolita (la razón en peso de P_2O_5 con respecto a zeolita es de 1:5~99) en disolución de fosfato de aluminio, secando, calcinando e inyectando vapor. El catalizador completo se fabrica a partir del 10~35% en peso de zeolita, el 5~90% en peso de óxidos inorgánicos (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) y el 0~70% en peso de arcilla. Se usa disolución de fosfato de aluminio para tratar la zeolita, y no hay explicación del incremento del rendimiento de olefinas ligeras sin el uso de metal de tierras raras.

40 En la patente estadounidense n.º 6.080.698, el catalizador de zeolita de tipo pentasil para la producción de olefinas ligeras mediante craqueo catalítico de hidrocarburos se prepara tratando ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-60$) con el 1~10% en peso de P_2O_5 , el 0,3~5% en peso de óxidos de metal alcalinotérreo y el 0,3~5% en peso de óxidos de metal de transición. Se notifican los resultados con Mg, Ni, Zn, Cu y Ca para el tratamiento de zeolita, mientras que no se explica el resultado con óxido de manganeso. El fósforo se usa de manera limitada sólo para modificar la zeolita con metal de transición.

50 En la patente estadounidense n.º 6.080.303, el catalizador de zeolita para la producción de olefina ligera mediante el craqueo catalítico de hidrocarburos se prepara tratando con fosfato de aluminio (AlPO_4). El catalizador se prepara 1) fabricando y calcinando ZSM-5 modificada con fósforo, 2) formando AlPO_4 mezclando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ a pH 7~9, 3) tratando ZSM-5 a base de fósforo con AlPO_4 y calcinando. Para el tratamiento usando AlPO_4 , puede ser posible tanto el estado secado como el estado de gel húmedo para AlPO_4 . El catalizador acabado tiene una composición que comprende el 0,5~10% en peso de P, el 1~50% en peso de AlPO_4 , el 5~60% en peso de zeolita y el resto aglutinante o arcilla. En la presente patente, se usan P y AlPO_4 para mejorar la estabilización hidrotérmica de la zeolita, y se explica la ventaja del resultado del tratamiento hidrotérmico de n-hexano. Sin embargo, no hay resultado antes del tratamiento hidrotérmico, ni explicación de la tecnología de estabilización del aglutinante y la arcilla, ya que P y AlPO_4 se usan sólo para tratar la zeolita.

65 En la patente estadounidense 2006/0011513 A1, el catalizador fabricado de ZSM-5, zeolita Beta, mordenita, ferrierita

5 u otra zeolita (sílice/alúmina > 12), que se trata con el aglutinante mixto de sales de fosfato de aluminio y sales de fosfato de metal, se propone como un aditivo en el procedimiento de FCC (del inglés *Fluid Catalytic Cracking*). Las sales de fosfato de metal como aglutinante se seleccionan del grupo IIA, el grupo de lantánidos, Sc, Y, La, Fe y Ca, y el contenido de fosfato es más del 5% en peso, y se incluye el 4~50% en peso en casos típicos. En esta patente, no se muestran las estructuras químicas de las sales de fosfato, que no son para sitios activos sino para aglutinantes. Además, tampoco hay divulgación de la mejora del rendimiento de olefinas usando zeolita formada con manganeso.

10 En la patente estadounidense 5.380.690, se da a conocer un catalizador que comprende el 0~70% de arcilla, el 5~99% de óxidos inorgánicos tales como Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, y el 1~50% de zeolita. Dicha zeolita comprende el 0~25% de zeolita Y, y el 75~100% de ZSM-5 que contiene P_2O_5 . Dicho catalizador se prepara mezclando de manera uniforme ZSM-5 modificada a partir del 1~30% de RE_2O_3 , con disolución de fosfato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5 = 1\text{:}1\text{~}3$, razón en peso, $\text{P}_2\text{O}_5\text{:zeolita} = 1\text{:}5\text{~}99$), calcinando e inyectando vapor.

15 La patente estadounidense 2006/0116544 notifica que tratando zeolita de tipo pentasil, que contiene metal de tierras raras y manganeso o circonio, con fósforo, se mejoran la estabilidad hidrotérmica y el rendimiento de olefinas ligeras. Se requiere que el manganeso o circonio se incluyan junto con el metal de tierras raras y fósforo en la zeolita con el fin de mejorar el rendimiento de olefinas ligeras. Además, se usa inyección directa de metal de tierras raras y manganeso o circonio y fósforo en la zeolita como método de tratamiento. El fin de esta tecnología es la mejora
20 estructural como las anteriores, y no hay comentarios acerca de la estabilización de aglutinantes inorgánicos o contenido de matriz.

25 En la patente estadounidense 4.956.075, se propone el catalizador de zeolita Y tratado con manganeso y metal de tierras raras para el craqueo catalítico de hidrocarburos para gasolina con mayor índice de octano. Sin embargo, el catalizador tiene un rendimiento de olefinas ligeras y una estabilidad hidrotérmica menores que los catalizadores de tipo pentasil.

30 La adición de manganeso a ZSM-5 puede mejorar la estabilidad hidrotérmica, notificado en "Studies in Surface Science and Catalysis", V105, 1549(1996). Sin embargo, sólo hay una explicación de la estabilidad hidrotérmica, no hay explicación para la producción de olefinas ligeras mediante craqueo catalítico de hidrocarburos.

35 En la patente estadounidense 6.447.741, se usa aluminofosfato tratado con manganeso como catalizador para craqueo catalítico, mientras que no hay resultados de la síntesis del catalizador y la aplicación para el craqueo de hidrocarburos. Además, en esta patente, no hay consideración para la estabilidad hidrotérmica y las características catalíticas de la zeolita, la arcilla y el aglutinante.

40 El documento US 2007/0209969 da a conocer un catalizador para craqueo catalítico y un método para producir el mismo, en el que el 6% de P_2O_4 y el 3% de MnO_2 se soportan como componente de catalizador. El catalizador comprende el 17% de un aglutinante de alúmina, el 43% de caolín y el 40% de zeolitas HZSM-5 y USY. El componente fosforoso y el componente de metal se soportan; el documento EP 1762299 da a conocer un procedimiento para preparar un catalizador para el craqueo de hidrocarburos, que comprende zeolita MPI y HY, arcilla montmorillonita y halloysita, óxido inorgánico de alúmina, fósforo y manganeso.

45 El documento US 2004/266608 da a conocer la preparación de un catalizador que contiene tamiz molecular para el craqueo de hidrocarburos, que comprende zeolita HY, arcilla caolín, óxido inorgánico de alúmina, fósforo y manganeso.

50 Tal como se explicó anteriormente, se han propuesto metales de transición tales como manganeso, fosfato y metales de tierras raras para aumentar la estabilidad térmica de catalizadores y el alto rendimiento de olefinas ligeras a partir del craqueo catalítico de hidrocarburos. Sin embargo, no hay ninguna notificación previa que explique de manera sistemática cómo preparar los catalizadores para una alta estabilidad térmica y un alto rendimiento de olefinas ligeras. Es decir, no hay ninguna notificación previa tal como se propone mediante la presente invención, que describa la incrustación del sitio ácido de la zeolita con manganeso, la estabilización del complejo inorgánico y la matriz por fosfato y manganeso con el fin de mantener la actividad del catalizador durante un largo periodo y
55 aumentar el rendimiento de olefinas ligeras. Además, la presente invención muestra un procedimiento rentable para la fabricación de un catalizador eliminando la compleja etapa de incrustación y el complejo procesamiento del catalizador esférico.

60 Tal como se describe en las patentes comparativas anteriores, el fosfato muestra una alta capacidad para aumentar la estabilidad térmica del catalizador de zeolita. El fosfato aumenta la estabilidad térmica mediante la estabilización del Al a través de su actuación como ion fosfato ($[\text{PO}_4]^{3-}$) en la estructura $-\text{Si-OH-Al}-$ que es un sitio ácido de Bronsted y se desalumina mediante vapor.

65 Sin embargo, la estabilidad térmica se ve fuertemente afectada por la manera de introducir el fosfato en la zeolita. Con el fin de introducir el fosfato en la zeolita para aumentar la estabilidad térmica, métodos previos intentaron

inyectar ácido fosfórico directamente en la zeolita. Sin embargo, se pierde una gran cantidad de sitios ácidos según estos métodos. Otro método es usar ácido fosfórico y metales de tierras raras, tal como La, juntos. En este método, el gran tamaño de La^{3+} o del ácido fosfórico disminuye la actividad de reacción posicionándose en la entrada del poro de la zeolita. De manera adicional, dado que los métodos previos intentan hacer que la propia zeolita sea térmicamente estable, el problema es que el catalizador de tamiz molecular microporoso fabricado a partir de la zeolita no tenga suficiente estabilidad térmica.

Por tanto, la presente intención da a conocer 1) un método para estabilizar el catalizador durante un largo periodo en circunstancias de alta temperatura y alta humedad, 2) un método para maximizar el rendimiento de olefinas ligeras manteniendo los sitios ácidos del catalizador después de la incrustación.

Divulgación

[Problema técnico]

La presente invención proporciona un catalizador de craqueo que usa componentes para estabilizar el aglutinante de óxido inorgánico y el componente de matriz añadidos para obtener resistencia mecánica junto con el mantenimiento de la estructura de la zeolita, que es un componente principal del catalizador, a alta temperatura y alta humedad para preparar el catalizador de craqueo con estabilidad térmica.

Un aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación del catalizador, que es fácil para la producción a gran escala y rentable debido al procedimiento de síntesis simple, a diferencia del método de preparación del catalizador existente.

[Solución técnica]

Un catalizador de craqueo de hidrocarburos para preparar olefina ligera a partir de hidrocarburos C4 o más de C4 que tiene un punto de ebullición de 30 ~ 200°C, que se caracteriza por que el 0,01~5,0% en peso de MnO_2 y el 1~15% en peso de P_2O_5 se soportan simultáneamente en un componente de catalizador, en el que el componente de catalizador comprende el 1 ~ 50% en peso de zeolita, el 21 ~ 70% en peso de arcilla y el 1 ~ 40% en peso de óxido inorgánico, en el que la zeolita es ZSM-5, y en el que se incrustan tanto MnO_2 como P_2O_5 en cada uno de la zeolita, la arcilla y el óxido inorgánico en el componente de catalizador.

Según una característica particular, dicha zeolita tiene una razón molar Si/Al de menos de o igual a 200.

Un método de preparación del catalizador de craqueo para preparar olefina ligera a partir de hidrocarburos C4 o más de C4, comprendiendo el método las etapas de:

(a) mezclar zeolita, arcilla y precursor de óxido inorgánico con precursor de fósforo y precursor de manganeso con agitación para preparar una suspensión de mezcla; y

(b) secar por pulverización la suspensión de mezcla, seguido por calcinaciones.

[Efectos ventajosos]

La presente invención no sólo mejora la estabilidad térmica del catalizador incrustando manganeso y fósforo en el catalizador que comprende zeolita, óxido inorgánico y arcilla simultáneamente, sino que también obtiene un alto rendimiento de olefinas ligeras en el craqueo catalítico de hidrocarburos más de C4, tal como nafta, protegiendo los sitios ácidos de la zeolita. Debido al método de preparación simple del catalizador, es fácil y rentable para la producción a gran escala.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático de la fabricación del catalizador de la presente invención.

Mejor modo

En comparación con las invenciones previas, la presente intención da a conocer un nuevo método para lograr una fabricación del catalizador más simple, alta estabilidad térmica y alto rendimiento de olefinas ligeras en el área de producción de olefinas ligeras a partir del craqueo catalítico de hidrocarburos.

Se sigue el método de fabricación del catalizador de la presente invención:

1. Para preparar catalizador de tamiz molecular microporoso, la máxima protección de los sitios ácidos de la zeolita se logra incrustando sal de manganeso en la zeolita en la etapa de procesamiento de la suspensión de catalizador de tamiz molecular microporoso y no usando la zeolita que se incrusta previamente con manganeso antes del

procesamiento de suspensión.

2. Con el fin de aumentar la resistencia mecánica del catalizador de tamiz molecular microporoso, la presente invención estabiliza el complejo inorgánico inyectando una cantidad adecuada de contenido de fósforo y manganeso en la etapa de procesamiento de la suspensión del complejo inorgánico.

3. Mezclando la suspensión de zeolita, la suspensión de complejo inorgánico y la arcilla al final, el contenido de manganeso y fósforo puede incrustarse en la arcilla, la zeolita y el óxido inorgánico simultáneamente de manera que se logra que se maximicen la estabilidad y la actividad de descomposición.

Tal como se describió anteriormente, aunque se conoce bien la inyección de fosfato o metales de transición en la zeolita para estabilizar la estructura del catalizador, la presente invención dio a conocer en primer lugar el método eficaz para estabilizar el complejo inorgánico y la arcilla, y mantener los sitios ácidos de la zeolita al máximo incrustando simultáneamente manganeso y fósforo en la zeolita en la etapa de procesamiento de la suspensión, no en las etapas previas de procesamiento directo de la zeolita, con el fin de obtener un alto rendimiento de olefinas ligeras en el craqueo catalítico de hidrocarburos más de C4.

El catalizador dado a conocer mediante la presente invención para producir olefinas ligeras a partir de hidrocarburos más de C4 se fabrica incrustando simultáneamente el 0,01~5,0% en peso de MnO_2 y el 1~15% en peso de P_2O_5 en los componentes del catalizador que comprenden el 1~50% en peso de zeolita, el 21~70% en peso de arcilla y el 1~40% en peso de óxido inorgánico.

El catalizador de craqueo catalítico descrito anteriormente se prepara mediante las siguientes etapas: (a) elaborar una suspensión mixta mezclando precursor de fosfato y precursor de manganeso en la zeolita, la arcilla y el precursor de óxido inorgánico; (b) calcinar la suspensión mixta anterior después del secado por pulverización.

En los ejemplos de la presente invención, la suspensión mixta, en la que el precursor de fosfato y el precursor de manganeso se mezclan en la zeolita, la arcilla y el precursor de óxido inorgánico, se prepara, tal como se ilustra en la figura 1, mediante las etapas que comprenden (i) fabricar una suspensión de zeolita y arcilla añadiendo y mezclando arcilla después de mezclar zeolita y precursor de manganeso; (ii) fabricar una suspensión de óxido inorgánico mezclando precursor de fosfato y precursor de manganeso en el precursor de óxido inorgánico; y (iii) mezclar de manera uniforme la suspensión de zeolita/arcilla y la suspensión de óxido inorgánico anteriores.

En otros ejemplos preparados mediante la presente invención, la suspensión mixta, en la que el precursor de fosfato y el precursor de manganeso se mezclan en la zeolita, la arcilla y el precursor de óxido inorgánico, se prepara mediante las etapas que comprenden (i) fabricar una suspensión de zeolita mezclando zeolita y precursor de manganeso; (ii) fabricar una suspensión de óxido inorgánico mezclando precursor de fosfato y precursor de manganeso en el precursor de óxido inorgánico; y (iii) mezclar de manera uniforme la suspensión de zeolita, la suspensión de arcilla y la suspensión de óxido inorgánico anteriores.

En otros ejemplos preparados mediante la presente invención, la suspensión mixta, en la que el precursor de fosfato y el precursor de manganeso se mezclan en la zeolita, la arcilla y el precursor de óxido inorgánico, se prepara mezclando simultáneamente zeolita, arcilla, precursor de óxido inorgánico, precursor de fosfato y precursor de manganeso.

Finalmente, después del secado por pulverización de la suspensión mixta anterior, el catalizador para craqueo catalítico mediante la presente invención se prepara calcinando 5~10 horas en 500~700°C.

El catalizador preparado mediante este método no sólo tiene una estabilidad hidrotérmica mejorada sino también un mayor rendimiento de olefinas ligeras en el craqueo catalítico de hidrocarburos, protegiendo los sitios ácidos en la zeolita. La actividad no puede garantizarse si la razón de cada uno de los componentes de manganeso, fósforo, zeolita y óxidos inorgánicos en la formación de la suspensión para el secado por pulverización y el progreso del mezclado no son adecuados.

La zeolita es ZSM-5 ($Si/Al < 200$, base molar).

La zeolita con $Si/Al > 200$ puede reducir la actividad en sitios ácidos pequeños, y la síntesis para tal zeolita no es rentable. Siguiendo la presente investigación, la cantidad de zeolita usada es del 1~50% en peso basándose en el peso de catalizador completo.

El precursor de manganeso en esta invención puede ser sulfato, nitrato, cloruro o acetato de manganeso, y los precursores preferibles son cloruro y acetato de manganeso.

La mejora del rendimiento de olefinas ligeras se logra protegiendo los sitios ácidos de la zeolita posiblemente a través de la agitación con precursor de manganeso en la etapa de preparación de la mezcla de suspensión de

zeolita, arcilla y óxidos inorgánicos, o la etapa de preparación de la suspensión de zeolita.

En la invención, el precursor de manganeso se usa de manera que el MnO_2 es del 0,01~5,0% en peso basándose en el peso de catalizador final. En caso de que el MnO_2 sea de menos del 0,01% en peso, la protección del centro ácido y la estabilidad hidrotérmica disminuyen. En caso de que el MnO_2 sea mayor del 5,0% en peso, el centro ácido disminuye considerablemente para reducir la actividad del catalizador.

Para la invención actual, se usa arcilla en el intervalo del 21~70% en peso basándose en el peso de catalizador final. En caso de que la cantidad de arcilla sea de menos del 21% en peso, existen muchos problemas para controlar las propiedades físicas tales como resistencia al desgaste y peso específico. En caso de que la cantidad de arcilla sea mayor del 70% en peso, puede disminuirse la actividad del catalizador.

Para la presente invención, pueden usarse Al_2O_3 , SiO_2 o $Al_2O_3-SiO_2$ como aglutinante del precursor oxidado inorgánico. Para el precursor de óxido inorgánico del catalizador de craqueo catalítico en la invención actual, el precursor de óxido inorgánico tiene la forma de sol, gel o disolución que incluye Al_2O_3 , SiO_2 o $Al_2O_3-SiO_3$. La cantidad deseable del óxido inorgánico está en el intervalo del 1 ~ 40% en peso basándose en el peso de catalizador final. Cuando la cantidad del óxido inorgánico es de menos del 1% en peso, la resistencia al desgaste del catalizador microesférico puede ser insuficiente, mientras que en el caso de que la cantidad de sustancia oxidada inorgánica sea mayor del 40% en peso, la actividad del catalizador de craqueo catalítico disminuye.

Para el precursor de fósforo de la presente invención, puede usarse del compuesto acuoso que se selecciona del grupo de H_3PO_4 , $(NH_4)_3PO_4$, $H(NH_4)_2(PO_4)$ y $H_2(NH_4PO_4)$, y es deseable que su contenido tenga un contenido de P_2O_5 del peso de catalizador final que esté en el intervalo del 1~15% en peso. En el caso de que el contenido de P_2O_5 del catalizador final sea de menos del 1% en peso, la estabilidad hidrotérmica de la zeolita disminuye, mientras que en el caso de que el contenido de P_2O_5 del catalizador final sea mayor del 15% en peso, la actividad de craqueo catalítico disminuye debido a la pérdida en exceso del centro ácido.

El fósforo y el manganeso contenidos en la suspensión mixta están en forma disuelta, incrustados en todos de zeolita, arcilla y sustancia oxidada inorgánica. Estos componentes protegen el centro ácido de la zeolita y aumentan la estabilidad hidrotérmica de la zeolita, la arcilla y la sustancia oxidada inorgánica para maximizar la estabilidad y la actividad del catalizador.

Finalmente, el catalizador para el craqueo catalítico según la presente invención se prepara secando por pulverización y calcinando la suspensión mixta anterior a 500~700°C durante 5~10 horas.

El catalizador preparado según la presente invención se usa como catalizador moldeado microesferoideo para un procedimiento catalítico fluidizado que produce etileno y propileno a partir de hidrocarburos (el número de carbonos es de 4 o superior) con alto rendimiento y alta selectividad, en el que dichos hidrocarburos (el número de carbonos es de 4 o superior) significan hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 30~200°C.

Además, incluso en la condición de alta humedad y alta temperatura, el catalizador según la presente invención tiene alta actividad de craqueo y estabilidad. Debido a esta característica, el presente catalizador puede usarse no sólo para la reacción de craqueo catalítico sino también para la reacción de isomerización, la reacción de alquilación, la reacción de esterificación y la reacción de oxidación/reducción, que requieren alta estabilidad hidrotérmica.

Modo para la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle usando ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que estos ejemplos no deben interpretarse como que limitan el alcance de la presente invención.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de P-La-Mn/ZSM-5

Se disolvieron 40,5 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en 3000 ml de agua destilada. A la disolución, se le añadieron lentamente 200 g de ZSM-5 con agitación durante aproximadamente 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se secó la disolución con secado a vacío, seguido por calcinación (650°C, 6 horas). Se disolvieron 89 g de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en 3000 ml de agua destilada, y se añadieron 200 g de muestra calcinada a la disolución, seguido por agitación 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se secó la disolución con secado a vacío, seguido por calcinación (650°C, 6 horas). Se disolvieron 25,5 g de H_3PO_4 al 85% en 3000 ml de agua destilada y se añadieron 200 g de muestra calcinada a la disolución, seguido por agitación 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se secó la disolución con secado a vacío, seguido por calcinación (650°C, 6 horas).

Ejemplo comparativo 2: Preparación de P-Mn/ZSM-5

Se disolvieron 40,5 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en 3000 ml de agua destilada, y se añadieron 200 g de ZSM-5 a la disolución,

seguido por agitación 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se secó la disolución con secado a vacío, seguido por calcinación (650°C, 6 horas). Se disolvieron 25,5 g de H₃PO₄ al 85% en 3000 ml de agua destilada y se añadieron 200 g de muestra calcinada a la disolución, seguido por agitación 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se secó la disolución con secado a vacío, seguido por calcinación (650°C, 6 horas).

5

Ejemplo comparativo 3: Preparación de P/ZSM-5

Se disolvieron 25,5 g de H₃PO₄ al 85% en 3000 ml de agua destilada y se añadieron 200 g de ZSM-5 a la disolución, seguido por agitación 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se secó la disolución con secado a vacío, seguido por calcinación (650°C, 6 horas).

10

Ejemplo comparativo 4~6

Se preparó el catalizador microesférico para craqueo catalítico usando la muestra del ejemplo comparativo 4-6, con el siguiente procedimiento.

15

Para preparar la suspensión de zeolita, se añadieron 120 g de muestra del ejemplo comparativo 1 a 200 g de agua destilada, seguido por agitación. Para preparar la suspensión de arcilla, se añadieron 144 g de arcilla a 176 g de agua destilada, seguido por agitación. Se usaron 439 g de sol de alúmina (contenido sólido del 8,4%, pH 2~3) para la unión de zeolita y arcilla para fabricar el catalizador microesférico. Se agitaron de manera homogénea la suspensión de zeolita, la suspensión de arcilla y el sol de alúmina, seguido por pulverización y secado. A continuación, se calcinó el material preparado de ese modo a 650°C durante 6 horas para formar el catalizador moldeado del ejemplo comparativo 4. Con el mismo procedimiento y método, se prepararon los catalizadores moldeados de los ejemplos comparativos 5 y 6 usando la zeolita de los ejemplos comparativos 2 y 3.

20

25

Ejemplo comparativo 7

Para preparar la suspensión de zeolita, se añadieron lentamente 120 g de muestra del ejemplo comparativo 1 a 200 g de agua destilada, seguido por agitación. Para preparar la suspensión de arcilla, se añadieron lentamente 144 g de arcilla a 176 g de agua destilada, seguido por agitación. Para formar el aglutinante inorgánico para fabricar el catalizador microesférico, se agitaron de manera homogénea 439 g de sol de alúmina (contenido sólido del 8,4%, pH 2~3) y 33,1g de H₃PO₄ al 85%. Se agitaron de manera homogénea la suspensión de zeolita, la suspensión de arcilla y la mezcla de sol de alúmina-H₃PO₄, seguido por pulverización, secado. A continuación, se calcinó esto a 650°C durante 6 horas, y se formó el catalizador moldeado del ejemplo comparativo 7.

30

35

Las composiciones químicas del catalizador del ejemplo comparativo 4-7 se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

| Catalizador | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 7 |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| composición, % en peso | | | | |
| Zeolita | 29,3 | 33,9 | 37,0 | 27,5 |
| Arcilla | 47,9 | 47,9 | 47,9 | 44,8 |
| Al ₂ O ₃ | 12,3 | 12,3 | 12,3 | 11,5 |
| SiO ₂ | - | - | - | - |
| P ₂ O ₅ | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 9,1 |
| LaO | 5,1 | - | - | 4,7 |
| MnO ₂ | 2,6 | 3,0 | - | 2,5 |

Ejemplo 1-2

Se añadieron 4,5 g de MnCl₂·4H₂O a 376 ml de agua destilada, y se añadieron 120 g de ZSM-5 a esta disolución, seguido por agitación a 60°C durante 6 horas. A continuación, usando una mezcladora de suspensiones de alta viscosidad, se añadieron lentamente 144 g de arcilla a esta disolución y se agitó durante 3 horas. Para preparar el aglutinante inorgánico, se mezclaron 439 g de sol de alúmina (contenido sólido del 8,4%, pH 2~3), 30,5 g de H₃PO₄ al 85% y 1,8 g de MnCl₂·4H₂O a 35°C durante 8 horas. Se mezclaron de manera homogénea la suspensión de zeolita-arcilla anterior y el aglutinante inorgánico, seguido por pulverización, secado. A continuación, después de calcinarse a 650°C durante 6 horas, se formó el catalizador del ejemplo 1.

45

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 1 excepto por las diferentes cantidades de muestra (se usaron 11,2 g

50

de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la formación de ZSM-5, se usaron 3,1 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 43,8g de H_3PO_4 para el aglutinante inorgánico) para formar el catalizador del ejemplo 2.

Ejemplo 3-4

5 Se añadieron 4,5 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 376 ml de agua destilada, y se añadieron 120 g de ZSM-5 a esta disolución, seguido por agitación a 60°C durante 6 horas. A continuación, usando una mezcladora de suspensiones de alta viscosidad, se añadieron lentamente 144 g de arcilla a esta disolución durante 3 horas. Se dispersaron 56,7 g de pseudo-boehmita (contenido de Al_2O_3 del 72%) en 498 g de agua destilada. A continuación, para preparar el
10 aglutinante inorgánico, se mezclaron esta disolución de pseudo-boehmita dispersada, 30,5 g de H_3PO_4 al 85% y 1,8 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 35°C durante 8 horas. Para preparar el aglutinante inorgánico, se añadieron 5,32 g de ácido fórmico a esta mezcla y se agitó hasta que se estabilizó. Se mezclaron de manera homogénea la suspensión de zeolita-arcilla anterior y el aglutinante inorgánico, seguido por pulverización, secado. A continuación, después de calcinarse a 650°C durante 6 horas, se formó el catalizador del ejemplo 3.

15 Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 3 excepto por las diferentes cantidades de muestra (se usaron 15,5 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la formación de ZSM-5, se usaron 4,8 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 51,3g de H_3PO_4 para el aglutinante inorgánico) para formar el catalizador del ejemplo 4.

Ejemplo 5-6

20 Se añadieron 4,5 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 376 ml de agua destilada, y se añadieron 120 g de ZSM-5 a esta disolución, seguido por agitación a 60°C durante 6 horas. A continuación, usando una mezcladora de suspensiones de alta viscosidad, se añadieron lentamente 144 g de arcilla a esta disolución durante 3 horas. Se añadieron 23,6 g de vidrio soluble (SiO_2 al 29%) a 199 g de disolución de sulfato de aluminio (Al_2O_3 al 8%), y se mezcló. A continuación, para preparar el aglutinante inorgánico, se mezclaron esta disolución, 15,95 g de H_3PO_4 al 85% y 1,8 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a
25 35°C durante 8 horas. Se mezclaron de manera homogénea la suspensión de zeolita-arcilla anterior y el aglutinante inorgánico, seguido por pulverización, secado. A continuación, después de calcinarse a 650°C durante 6 horas, se formó el catalizador del ejemplo 5.

30 Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 5 excepto por las diferentes cantidades de muestra (se usaron 11,4 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la formación de ZSM-5, se usaron 5,8 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 71,2 g de H_3PO_4 para el aglutinante inorgánico) para formar el catalizador del ejemplo 6.

35 Las composiciones químicas del catalizador del ejemplo 1-6 se resumen en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

| Catalizador | ejemplo 1 | ejemplo 2 | ejemplo 3 | ejemplo 4 | ejemplo 5 | ejemplo 6 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Composición, % en peso | | | | | | |
| Zeolita | 37,2 | 35,9 | 36,7 | 34,8 | 40,2 | 35,5 |
| Arcilla | 44,7 | 43,1 | 44,1 | 41,6 | 48,1 | 42,6 |
| Al_2O_3 | 11,4 | 11,0 | 12,5 | 11,8 | 5,3 | 4,7 |
| SiO_2 | - | - | - | - | 2,3 | 2,0 |
| P_2O_5 | 5,8 | 8,1 | 5,8 | 9,2 | 3,3 | 13,0 |
| LaO | - | - | - | - | - | - |
| MnO_2 | 0,9 | 1,9 | 0,9 | 2,6 | 0,8 | 2,2 |

Ejemplo 7-8

40 Se añadieron 4,5 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 376 ml de agua destilada, y se añadieron 90 g de ZSM-5 a esta disolución, seguido por agitación a 60°C durante 6 horas. A continuación, usando una mezcladora de suspensiones de alta viscosidad, se añadieron lentamente 144 g de arcilla a esta disolución durante 3 horas. Se le añadieron 62,4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 220 ml de agua destilada, después de lo cual se mezclaron 21,5 g de H_3PO_4 al 85% y 1,3 g de
45 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 35°C durante 8 horas. Se mezclaron de manera homogénea la suspensión de zeolita-arcilla anterior y el aglutinante inorgánico, seguido por pulverización, secado. A continuación, después de calcinarse a 650°C durante 6 horas, se formó el catalizador del ejemplo 7.

50 Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 7 excepto por las diferentes cantidades de muestra (se usaron 120 g de ZSM-5, se usaron 11,4 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la formación de ZSM-5, se usaron 5,8 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 61,2 g de H_3PO_4 para el aglutinante inorgánico) para formar el catalizador del ejemplo 8.

Ejemplo comparativo 8

Se agitaron 120 g de ZSM-5 con 376 ml de agua destilada, a la temperatura ambiente durante 6 horas. A continuación, usando una mezcladora de suspensiones de alta viscosidad, se añadieron lentamente 144 g de arcilla a esta disolución durante 3 horas. Se añadieron 62,4 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 220 ml de agua destilada, seguido por mezclar con 21,5 g de H_3PO_4 al 85%. Se mezclaron de manera homogénea la suspensión de zeolita-arcilla anterior y esta disolución, seguido por pulverización, secado. A continuación, después de calcinarse a 650°C durante 6 horas, se formó el catalizador del ejemplo 8.

Ejemplo comparativo 9

Se añadieron 13,2 g de H_3PO_4 al 85% a 576 ml de disolución acuosa (se disolvieron 22,8 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 222,6 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), seguido por agitación durante 3 horas. Se valoró esta disolución con agua amoniacal para obtener un pH=11. Después de retirar el sedimento, secado a 100°C y calcinación a 650°C durante 5 horas, se preparó MnAlPO_x . Se añadieron 32,6 g de MnAlPO_x y 120g de ZSM-5 a 200 g de agua destilada, y se mezcló para formar una suspensión de $\text{MnAlPO}_x/\text{ZSM-5}$. Para preparar la suspensión de arcilla, se usaron 111,4 g de arcilla y 176 g de agua destilada con el procedimiento anterior. Se mezclaron de manera homogénea 439 g de sol de alúmina (contenido sólido del 8,4%, pH 2~3), la suspensión de zeolita y la suspensión de arcilla, seguido por pulverización, secado y calcinación a 650°C durante 6 horas para formar el catalizador del ejemplo comparativo 9.

Las composiciones químicas del catalizador del ejemplo 7-8 y el ejemplo comparativo 8-9 se resumen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

| Catalizador | ejemplo 7 | ejemplo 8 | Ejemplo comparativo 8 | Ejemplo comparativo 9 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| Composición, % en peso | | | | |
| Zeolita | 34,8 | 37,8 | 42,0 | 39,9 |
| Arcilla | 55,8 | 45,3 | 50,4 | 37,0 |
| Al_2O_3 | 3,3 | 2,7 | 3,0 | 20,0 |
| SiO_2 | - | - | - | - |
| P_2O_5 | 5,1 | 11,9 | 4,6 | 1,4 |
| LaO | - | - | - | - |
| MnO_2 | 1,0 | 2,38 | - | 1,7 |

✂ Evaluación de la actividad del catalizador ✂

Para la evaluación de la actividad del catalizador, se inyectaron con vapor 14 muestras de catalizador de los ejemplos comparativos 4 a 9 y los ejemplos 1 a 8 anteriores a 760°C en una atmósfera del 100% de vapor durante 24 horas. Las condiciones de prueba para la evaluación fueron que la temperatura de reacción fue de 675°C, la velocidad espacial horaria en peso (VEHP) fue de 8/h, se cargaron 6 g de catalizador y se usó nafta (punto de ebullición de 30~135°C) como reactivo. Los resultados de la prueba se resumen en las tablas 4~6.

A partir del resultado, resulta obvio que la alta conversión de reacción y el alto rendimiento de olefinas ligeras se obtuvieron introduciendo Mn y P para fabricar el catalizador microesférico según la presente invención. El Mn y el P son eficaces para estabilizar la zeolita, el aglutinante inorgánico y la arcilla. Además, el Mn y el P protegen el centro ácido de la zeolita para lograr un alto rendimiento de olefinas ligeras.

Tabla 4

| | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 7 | Ejemplo comparativo 8 | Ejemplo comparativo 9 |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Distribución del producto, % en peso | | | | | | |
| $\text{C}_2=$ | 16,5 | 14,4 | 13,5 | 13,3 | 11,2 | 14,4 |
| $\text{C}_3=$ | 19,6 | 19,4 | 19,4 | 19,2 | 18,1 | 19,2 |

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| C ₂ - | 7,8 | 7,0 | 8,5 | 6,4 | 5,6 | 7,5 |
| C ₃ - | 4,9 | 4,3 | 6,0 | 3,2 | 2,3 | 4,1 |
| C ₄ | 10,6 | 10,8 | 10,2 | 10,1 | 9,5 | 10,7 |
| C ₅ (iso-C ₅ , n-C ₅) | 7,4 | 9,3 | 10,6 | 10,6 | 12,3 | 6,8 |

Tabla 5

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Distribución del producto,% en peso | | | | | |
| C ₂ = | 19,5 | 19,4 | 21,8 | 21,7 | 20,5 |
| C ₃ = | 21,4 | 20,9 | 20,0 | 19,8 | 21,5 |
| C ₂ - | 9,1 | 9,6 | 10,1 | 10,1 | 9,1 |
| C ₃ - | 5,8 | 5,8 | 4,5 | 4,3 | 3,9 |
| C ₄ | 9,3 | 9,7 | 7,4 | 7,3 | 8,4 |
| C ₅ (iso-C ₅ , n-C ₅) | 4,4 | 4,2 | 1,6 | 1,4 | 3,6 |

Tabla 6

| | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Distribución del producto,% en peso | | | |
| C ₂ = | 20,8 | 21,7 | 21,9 |
| C ₃ = | 20,3 | 21,0 | 22,3 |
| C ₂ - | 9,8 | 9,5 | 9,8 |
| C ₃ - | 4,7 | 3,7 | 4,1 |
| C ₄ | 8,5 | 7,6 | 7,0 |
| C ₅ (iso-C ₅ , n-C ₅) | 2,0 | 2,4 | 2,4 |

5 Tal como se dio a conocer anteriormente, el catalizador según la presente invención se caracteriza porque para lograr un alto rendimiento de olefinas ligeras, el punto ácido de la zeolita se trata con Mn, y, por tanto, con el fin de tratar la zeolita para lograr una actividad en la estructura del catalizador, se usan P y Mn para estabilizar el aglutinante de óxido inorgánico y el componente de matriz. El presente método de preparación de catalizador tiene 10 ventajas desde el punto de vista de la comparación con la técnica anterior que generalmente comprende etapas de incrustación complicadas para la zeolita.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de craqueo de hidrocarburos para preparar olefina ligera a partir de hidrocarburos C4 o más de C4 que tienen un punto de ebullición de 30 ~ 200°C, que está caracterizado porque el 0,01~5,0% en peso de MnO₂ y el 1~15% en peso de P₂O₅ están soportados simultáneamente en un componente de catalizador, en el que el componente de catalizador comprende el 1 ~ 50% en peso de zeolita, el 21 ~ 70% en peso de arcilla y el 1 ~ 40% en peso de un óxido inorgánico, en el que la zeolita es zeolita ZSM-5, y en el que tanto MnO₂ como P₂O₅ están incrustados en cada uno de la zeolita, la arcilla y el óxido inorgánico en el componente de catalizador.
2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que la zeolita tiene una razón molar Si/Al de menos de o igual a 200.
3. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el óxido inorgánico es Al₂O₃, SiO₂ o Al₂O₃-SiO₂.
4. Método de preparación del catalizador de craqueo según la reivindicación 1, comprendiendo el método las etapas de:
 - (a) mezclar zeolita, arcilla y precursor de óxido inorgánico con precursor de fósforo y precursor de manganeso con agitación para preparar una suspensión de mezcla; y
 - (b) secar por pulverización la suspensión de mezcla, seguido por calcinaciones.
5. Método de preparación del catalizador de craqueo según la reivindicación 4, en el que la etapa (a) comprende las etapas de:
 - (i) mezclar zeolita con precursor de manganeso, seguido por añadir la arcilla y agitar la mezcla para preparar una suspensión de zeolita/arcilla;
 - (ii) mezclar el precursor de óxido inorgánico con precursor de fósforo y precursor de manganeso con agitación para preparar una suspensión de óxido inorgánico; y
 - (iii) mezclar la suspensión de zeolita/arcilla y la suspensión de óxido inorgánico de manera uniforme.
6. Método de preparación del catalizador de craqueo según la reivindicación 4, en el que la etapa (a) comprende las etapas de:
 - (i) mezclar zeolita con precursor de manganeso para preparar una suspensión de zeolita;
 - (ii) mezclar el precursor de óxido inorgánico con precursor de fósforo y precursor de manganeso con agitación para preparar una suspensión de óxido inorgánico; y
 - (iii) mezclar la suspensión de zeolita, la suspensión de óxido inorgánico y arcilla de manera uniforme.
7. Método de preparación del catalizador de craqueo según la reivindicación 4, en el que la etapa (a) se lleva a cabo mezclando zeolita, arcilla y precursor de óxido inorgánico, precursor de fósforo y precursor de manganeso al mismo tiempo con agitación.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en el que la zeolita tiene una razón molar Si/Al de menos de o igual a 200.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, en el que el precursor de óxido inorgánico comprende Al₂O₃, SiO₂ o Al₂O₃-SiO₂, y está formado por sol, gel o disolución.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-9, en el que el precursor de manganeso es un compuesto de sulfato, nitrato, cloruro o acetato de manganeso.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-10, en el que el precursor de fósforo es un compuesto de fósforo acuoso seleccionado de un grupo de H₃PO₄, (NH₄)₃PO₄, H(NH₄)₂(PO₄) y H₂(NH₄)PO₄.

FIG. 1

