

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 984**

51 Int. Cl.:

C10G 11/02 (2006.01)

C10G 11/05 (2006.01)

C10G 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2009 PCT/GB2009/002094**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10023456**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009 E 09785023 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2334759**

54 Título: **Uso de un catalizador en un método para la producción de olefinas ligeras en una unidad de craqueo catalítico con deficiencia de energía para maximizar la producción de propileno y etileno y para minimizar la deficiencia de energía**

30 Prioridad:

29.08.2008 BR 0803718

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

23.07.2020

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)**

**Avenida República do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR**

72 Inventor/es:

**DE REZENDE PINHO, ANDREA y
LAU, LAM YIU**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 774 984 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

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65

Uso de un catalizador en un método para la producción de olefinas ligeras en una unidad de craqueo catalítico con deficiencia de energía para maximizar la producción de propileno y etileno y para minimizar la deficiencia de energía

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los procesos para la producción de olefinas ligeras, más en particular etileno y propileno, en reactores de lecho fluidizado circulante por medio de conversión catalítica con ácidos sólidos, que son aplicables a una materia alimentada que comprende hidrocarburos ligeros. La presente invención enseña el uso de un catalizador especial para producir olefinas ligeras y depositar una cantidad apreciable de coque sobre el catalizador. Además de incrementar la selectividad para olefinas ligeras y maximizar la producción de propileno y, en particular, de etileno, al mismo tiempo el uso del método minimiza la deficiencia de energía de craqueo catalítico en operaciones petroquímicas con hidrocarburos ligeros.

Antecedentes de la invención

En el proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado, las reacciones de craqueo de hidrocarburos tienen lugar por contacto de una materia alimentada con un catalizador en condiciones de flujo dinámico, en un reactor tubular en flujo ascendente, también conocido como *riser*, o en flujo descendente, también conocido como *downflow*, que convierte la materia alimentada en corrientes de hidrocarburos más ligeros de mayor valor económico. De ese modo, corrientes de hidrocarburos en refinación de petróleo con puntos de ebullición entre 350 °C y 550 °C, son vertidos en hidrocarburos más ligeros, constituidos principalmente por gasolina con un rango de destilación entre 35 °C y 220 °C. El catalizador típico del proceso tiene zeolita Y como su principal componente activo y las temperaturas de reacción, en el reactor, son de aproximadamente 540 °C a la salida del reactor.

En craqueo catalítico gestionado para la producción de productos petroquímicos, el objetivo principal del proceso es la producción de hidrocarburos con pesos moleculares incluso más bajos que los encontrados en la gasolina, principalmente olefinas ligeras con dos a cuatro átomos de carbono (C₂⁻ a C₄⁻). Para conseguir este objetivo, el sistema catalítico se modifica usando un componente especial que es capaz de convertir olefinas de cinco a diez átomos de carbono en olefinas inferiores. La presencia de este componente específico, por ejemplo zeolita **ZSM-5**, solamente incrementa en sí mismo las producciones de olefinas ligeras, pero da como resultado una deposición mucho menor de coque que la que se produce con zeolita Y. Opcionalmente, también es posible incrementar la temperatura de reacción, hasta un valor que puede exceder los 600 °C a la salida del reactor, para incrementar las producciones de olefinas ligeras.

Las reacciones de craqueo para la producción de olefinas ligeras son altamente endotérmicas, incrementando drásticamente la demanda térmica en el reactor, lo que hace que sea difícil cumplir con la demanda de energía. En craqueo catalítico convencional, la demanda térmica se suministra mediante quemado del coque que fue depositado sobre el catalizador en la sección de reacción. El catalizador se quema con aire en una sección de regeneración a temperaturas de alrededor de 700 °C. De esta manera, se restablece su actividad catalítica y el catalizar calentado puede ser devuelto a la sección de reacción, para suministrar el calor necesario para las reacciones endotérmicas. El problema de cumplir con la demanda térmica se ve agravado si las corrientes usadas como materia alimentada están formadas por hidrocarburos ligeros, tal como diésel o nafta, las cuales depositan normalmente cantidades más pequeñas de coque sobre el catalizador en comparación con materias alimentadas que sean más pesadas tales como gasóleos de vacío o residuos atmosféricos. No obstante, además del incremento en cuanto al calor de la reacción, la demanda térmica no se cumple por tres razones principales:

- 1) la materia prima real utilizada no es un buen precursor para la formación de coque, al tener un residuo de carbono Ramsbottom bajo;
- 2) los hidrocarburos ligeros son más refractarios al craqueo, requiriendo temperaturas de reacción más altas;
- 3) las zeolitas **ZSM-5** convencionales no producen mucha deposición de coque sobre el catalizador y la cantidad que se debe usar en el sistema catalítico es muy grande.

La deficiencia de energía en el craqueo catalítico dirigido a olefinas ligeras, se alimenta normalmente mediante quemado de aceite de antorcha, también conocido como aceite de calentamiento, en el regenerador. Con esta opción, el regenerador se transforma en una cámara de combustión, donde el quemado del aceite genera calor suficiente para calentar el catalizador. El lecho del regenerador debe ser calentado a temperaturas de alrededor de 700 °C. Las temperaturas inferiores a 680 °C hacen que resulte difícil quemar el aceite de calentamiento en el lecho de regeneración y provocan una circulación incontrolada de catalizador en la dirección del reactor de craqueo. El calor generado es transportado a la sección de reacción, generalmente un *riser*, por el propio catalizador. El quemado de aceite en el lecho de regeneración fomenta el desarrollo de varios problemas durante el funcionamiento del regenerador. Por ejemplo, el aceite de calentamiento que va a ser usado debe ser seleccionado cuidadosamente, dado que los aceites de calentamiento con un punto de destilación muy bajo pueden causar

afterburning, es decir, una combustión fuera del lecho. El diferencial de temperatura entre el lecho y los gases de combustión puede llegar a ser de 300 °C, generando altas temperaturas en los ciclones y otro equipamiento en el interior y en el exterior del regenerador. Otro problema que se puede presentar es el desgaste de los atomizadores para la introducción del aceite de calentamiento en el regenerador. También puede existir una desactivación prematura del catalizador, debido a la generación de puntos de alta temperatura en el lecho de combustión.

La bibliografía de patentes divulga varios métodos para la producción de olefinas ligeras mediante el uso de catalizadores sólidos, incluyendo los que se describen en las patentes US 4,980.053 y US 6,210.562 y en la publicación EP 0922744. Sin embargo, ninguno de estos documentos se refiere a la solución del problema de deficiencia de energía del convertidor, dado que estos usan hidrocarburos pesados, generalmente residuos atmosféricos o gasóleos de alto vacío de origen parafínico, como materia alimentada en el proceso. No existe ninguna referencia a alguno que ofrezca un método capacitado para solucionar el problema que se deriva de la deficiencia de energía resultante de operaciones con hidrocarburos ligeros.

El documento WO 02/18516 A1 describe un proceso de FCC que incorpora catalizadores de óxido microporoso cristalino que tienen una acidez de Lewis incrementada.

El documento US 5294332 describe un proceso y un catalizador para el craqueo catalítico de materia prima de hidrocarburo a productos de conversión de craqueo catalítico. El catalizador se prepara por exposición de un tamiz molecular cristalino a una solución de intercambio de iones que comprende al menos un catión trivalente, un agente de enlace de catión trivalente y un componente de producción de hidróxido.

El documento EP 0381870 describe un proceso para la producción de olefinas (con tres o más átomos de carbono) y sustancias aromáticas (especialmente, benceno).

El documento AU 776247 describe un proceso para el mejoramiento de corrientes de hidrocarburo líquido olefínico indeseables.

El documento US 4658081 describe un proceso que emplea sulfuro de hidrógeno o un precursor de sulfuro de hidrógeno para craquear los hidrocarburos alimentados que comprenden propano y butano a propileno y etileno.

El documento EP 0355928 describe un proceso para el craqueo catalítico de una materia prima de hidrocarburo usando un catalizador dual de zeolita que comprende una zeolita I que tiene un diámetro de poro mayor de 0,7 Å y una zeolita II que tiene un diámetro de poro menor de 0,7 Å.

El documento US 4265787 describe un catalizador de craqueo que contiene entre 0,01 a 100 ppm de un metal seleccionado en el grupo del platino, paladio, iridio, osmio, rodio, rutenio y renio.

El documento WO 97/08268 describe la reducción de NO_x de regenerador de FCC mediante conversión homogénea y catalítica.

Según se describe a continuación, la presente invención presenta ventajosamente beneficios en cuanto a selectividad para la producción de olefinas ligeras, propileno y en particular etileno, mientras que al mismo tiempo minimiza los problemas causados por la deficiencia de energía que se presentan en el proceso.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona el uso de un catalizador en un método para la producción de olefinas ligeras en una unidad de craqueo catalítico con deficiencia de energía en donde dicho catalizador comprende un ácido sólido que es una zeolita de la familia pentasil seleccionada en el grupo ZSM-5, ZSM-8 y ZSM-11, y entre un 1,0 y un 15%, en base al peso del catalizador, de un metal de hidrogenación, comprendiendo dicho metal de hidrogenación un metal o una combinación de metales con poder de deshidrogenación seleccionado a partir de Ni, Fe, Mn, Co, Mo y/o Ga, y que se usa para maximizar la producción de propileno y etileno, y para minimizar la deficiencia de energía en el craqueo catalítico de hidrocarburos ligeros con puntos de ebullición por encima de 150 °C, y en donde dicho método comprende:

1) suministrar una corriente de hidrocarburos ligeros a un reactor de una unidad de craqueo catalítico de fluido, en donde la corriente de hidrocarburos ligeros comprende una corriente de nafta, diésel o queroseno u otro efluente procedente de la destilación del petróleo o procedente de unidades de coquización retardadas, unidades de hidrocrqueo, unidades de hidrofinado u otras unidades de refinación;

2) fomentar el contacto entre la corriente de hidrocarburos y el catalizador calentado;

3) permitir que ocurran reacciones en fase vapor a una temperatura de reacción de 550 a 750 °C y a una relación de catalizador con respecto al aceite alimentado que esté entre 10 y 50 para obtener una mezcla de hidrocarburos, vapor y catalizador coqueado;

4) separar el catalizador coqueado de los productos resultantes de las reacciones;

5) dirigir el catalizador coqueado a una sección de rectificación de vapor;

6) dirigir el catalizador coqueado rectificado a una sección de calentamiento, para permitir la combustión del coque depositado sobre el catalizador y el quemado de aceite de antorcha, con una corriente de aire, y obtener un catalizador calentado capacitado para alimentar el proceso con energía;

7) devolver el catalizador calentado a la materia alimentada del reactor para empezar el proceso de craqueo de nuevo;

8) dirigir la corriente de hidrocarburo generada a una sección de separación y fraccionamiento, para separar los productos obtenidos.

En un aspecto preferido de la invención, dicho catalizador comprende un ácido sólido y entre un 10 y un 15%, en base al peso del catalizador, de Ni.

En un aspecto preferido de la invención, dicho reactor es un reactor con flujo ascendente o descendente.

En otro aspecto preferido de la invención, dicha corriente de hidrocarburos, proporcionada para alimentar la unidad de craqueo catalítico, es una corriente de hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos ligeros, con un residuo de carbono Ramsbottom menor del 1,5% en p/p.

En otro aspecto preferido de la invención, dicho catalizador contiene menos de un 60% en p/p de ácido sólido, entre 0 y un 50% en p/p de alúmina, entre 0% y un 40% en p/p de silicio y donde el resto es caolín.

En otro aspecto preferido de la invención, dicho catalizador se regenera a una temperatura entre 650 °C y 750 °C.

En otro aspecto de la invención, existe la introducción de enfriamiento rápido o congelación en una sección intermedia del reactor.

La presente divulgación proporciona un método de producción de olefinas ligeras mediante el craqueo catalítico de hidrocarburos ligeros, para la producción de propileno y etileno a temperatura de reacción alta y con una alta relación de catalizador/aceite usando un catalizador que contiene un ácido sólido, preferiblemente una zeolita de alto contenido en sílice, cuya composición incluye también un metal de deshidrogenación. Dicho ácido sólido es una zeolita de la familia pentasil seleccionada en el grupo **ZSM-5**, **ZSM-8** y **ZSM-11**.

En la presente divulgación, se producen olefinas ligeras, tal como etileno y propileno, y además se deposita una cantidad apreciable de coque sobre el catalizador. Se observan beneficios en cuanto a selectividad para las olefinas ligeras, y al mismo tiempo se minimiza la deficiencia de energía del craqueo catalítico en operaciones petroquímicas con hidrocarburos ligeros, evitando los problemas causados por el quemado de aceite de calentamiento en la sección de regeneración del catalizador para compensar la deficiencia de energía del convertidor.

Descripción detallada de la invención

Las reacciones de craqueo catalítico tienen lugar en un reactor tubular, con flujo ascendente o descendente, donde el catalizador en forma de partículas sólidas es arrastrado por los vapores producidos, y por otros vapores auxiliares introducidos en el proceso, sin la adición de hidrógeno. La velocidad de los vapores debe ser suficiente para asegurar un flujo estable del catalizador, realizando la inyección de vapor auxiliar, conocido como vapor portador, por debajo del punto de inyección de materia alimentada, para transportar el catalizador tan lejos como estén las boquillas de inyección. La materia líquida alimentada, inyectada cerca del fondo del reactor, se evapora y las posteriores reacciones químicas forman productos que contribuyen al arrastre de las partículas de catalizador que pasan a través del reactor tubular. Un enfriamiento rápido (congelación) puede ser introducido en la sección intermedia del reactor en caso necesario. Una serie de ciclones separan el catalizador de los productos de reacción. Después de pasar a través del reactor, en primer lugar, el catalizador es rectificado mediante la inyección de vapor, es decir, se separan los hidrocarburos más volátiles que hayan sido arrastrados por el catalizador. A continuación, el coque depositado sobre la superficie del catalizador se quema en el regenerador. De este modo, se obtiene el catalizador regenerado, y se devuelve al principio del reactor a una temperatura elevada. Un nuevo ciclo de reacciones empieza en el proceso, cuando el catalizador regenerado entra en contacto con una nueva materia de alimentación introducida en el reactor.

El método no solo maximiza la producción de olefinas ligeras (propileno y en particular etileno), sino que también genera una cantidad significativa de coque. Este comprende las siguientes etapas:

1) suministro de una sustancia de alimentación constituida por hidrocarburos como materia de alimentación de un

reactor tubular;

2) suministro de una corriente calentada de catalizador especial, cuya composición contiene al menos un metal de deshidrogenación, **M**;

3) fomento de contacto entre la corriente de hidrocarburos y la corriente de catalizador especial, y que haga posible que ocurran las reacciones en la fase de vapor, para obtener una mezcla de hidrocarburos y catalizador coqueado;

4) separación del catalizador de los productos descargados desde el reactor;

5) rectificación del catalizador coqueado con vapor;

6) regeneración del catalizador coqueado con aire, dirigiéndolo a una sección de calentamiento, para permitir la combustión del coque depositado sobre el catalizador y el quemado de aceite de antorcha, con una corriente de aire, y para obtener un catalizador calentado capaz de alimentar el proceso con la energía necesaria;

7) devolución del catalizador regenerado y calentado al reactor tubular para que empiece el proceso de nuevo;

8) direccionamiento de la corriente de hidrocarburo generada a una sección de separación y fraccionamiento, para separar los productos obtenidos.

La materia de alimentación del proceso puede estar constituida por corrientes de la refinación de petróleo que contengan hidrocarburos ligeros con puntos de ebullición por encima de 150 °C. Las reacciones en fase de vapor deben tener lugar a temperaturas comprendidas entre 550 °C y 750 °C, y con una relación de catalizador/materia de alimentación de entre 10 y 50.

El catalizador especial usado en la presente invención tiene una triple función:

1) convertir las parafinas en olefinas mediante reacciones de deshidrogenación, fomentadas por el metal de deshidrogenación presente en el catalizador especial;

2) convertir las olefinas así generadas y otras olefinas presentes en olefinas inferiores, con dos a cuatro átomos de carbono, incrementando la producción de olefinas ligeras en detrimento de la producción de gasolina;

3) fomentar la formación de una cantidad de coque sobre el catalizador, suficiente para alimentar la deficiencia de energía.

Se usan catalizadores especiales en la presente invención. Los catalizadores son **ZSM-5**, los cuales tienen un tamaño de poro de entre 6 Å y 7 Å, **ZSM-8** o **ZSM-11**.

El catalizador especial puede ser preparado mediante cualquier método usado tradicionalmente para la incorporación de metales, tal como por intercambio de iones, coprecipitación, impregnación sobre la zeolita con anterioridad a que sea procesada al formato de microesfera, así como deposición de metales durante o después de la formación de microesferas.

Existen también varios métodos para la incorporación de zeolitas que son selectivas para olefinas, en varias matrices, formando microesferas adecuadas para el proceso de FCC. Estos métodos pueden ser usados para incorporar una zeolita **ZSM-5** o una zeolita **M/ZSM-5** (ZSM-5 modificada con uno o más de un metal de deshidrogenación, **M**).

M se selecciona a partir de metales con alto poder de deshidrogenación: níquel, hierro, manganeso, cobalto, molibdeno y/o galio. La cantidad de **M** varía entre un 1,0% y un 15%, calculada como el porcentaje en peso de metal con relación al peso de catalizador.

La maximización de la producción de olefinas ligeras se confirma mediante las producciones más altas de productos que abandonan el reactor, en al menos un 10% para el etileno y un 15% para el coque, en comparación con las producciones que se obtienen mediante otros métodos, sin el uso de dicho catalizador especial.

El etileno se separa de la corriente de gas combustible (FG) y el propileno se separa de la corriente de gas licuado de petróleo (LPG), identificados de ese modo en las tables de resultados de las pruebas en los ejemplos, proporcionando evidencia de los beneficios en cuanto a selectividad obtenidos por el método enseñado en la presente invención.

De ese modo, la presente divulgación se refiere a un método para craqueo catalítico de lecho fluidizado de una corriente de hidrocarburos ligeros, que maximiza la producción de olefinas ligeras, principalmente de propileno C₃⁻ y en particular de etileno C₂⁻, y al mismo tiempo produce una deposición apreciable de coque sobre el catalizador,

rebaja la deficiencia de energía del convertidor, y por lo tanto reduce la necesidad de quemar aceite de calentamiento en el regenerador.

5 El uso de un catalizador especial con un alto contenido de metal de deshidrogenación, minimiza o incluso elimina la necesidad de quemar aceite de calentamiento en el regenerador. Adicionalmente, el catalizador especial ayuda a la conversión de parafinas a olefinas, las cuales son craqueadas con prontitud en los poros del catalizador y dan lugar a olefinas de peso molecular más bajo.

10 Las reacciones de deshidrogenación son decisivas para la conversión de hidrocarburos saturados a olefinas con más de cinco átomos de carbono, precursores de olefinas ligeras, además de convertir directamente pequeños compuestos saturados en olefinas ligeras de bajo peso molecular. Los beneficios conseguidos mediante la aplicación del método de la presente invención pueden ser apreciados a partir de los resultados obtenidos y presentados en los ejemplos que siguen. Los ejemplos son solamente ilustrativos y no constituyen ninguna restricción al alcance de la presente invención.

15 Ejemplos

En primer lugar, se prepararon dos suspensiones de zeolita modificada. En la primera, se añadió 1 kg de zeolita tipo **ZSM-5** a 2,4 litros de solución acusa 0,10 molar de cloruro o nitrato de metal **M** de deshidrogenación. La suspensión se mantuvo a 80 °C durante 2 h, agitando lentamente para evitar la sedimentación (las soluciones con concentraciones más altas de **M** se usan para alterar esta operación y generar zeolitas modificadas con contenidos más altos de **M**). Esta suspensión de **M/ZSM-5** fue usada para preparar muestras de catalizador especial A, B y C. Se usó una suspensión con la misma zeolita ZSM-5, pero sin modificación con metal **M**, para la preparación de dos catalizadores de referencia, R1 y R2.

25 Se preparó un catalizador D especial usando una segunda suspensión de **M/ZSM-5** obtenida mediante un método alternativo, que comprende otra realización de la presente invención. La suspensión de **M/ZSM-5** obtenida previamente fue filtrada, lavada y secada a 120 °C durante 16 h. A continuación, fue calcinada a 500 °C durante 1 h, obteniendo **M/ZSM-5** en forma de polvo. Este polvo fue suspendido en agua de nuevo, para preparar el catalizador especial, D. De esta manera, las suspensiones con más contenido de sólidos adecuados de **M/ZSM-5** pueden ser factibles de usar en métodos tales como los mencionados con anterioridad.

35 Los catalizadores especiales fueron preparados a partir de un hidrosol que contenía una mezcla de sílice coloidal y alúmina coloidal. La suspensión de zeolita **ZSM-5** o, según se ha enseñado en la presente invención, una suspensión de **M/ZSM-5**, fue añadida a la suspensión de partículas coloidales a una temperatura por debajo de 50 °C. A continuación se añadió a la mezcla una suspensión de caolín con un contenido de sólidos de un 30%, y de una solución a un 30% en p/p de ácido fosfórico. La mezcla final fue secada en un secador por pulverización.

40 Las muestras de catalizadores que se prepararon fueron sometidas a un tratamiento hidrotérmico con el 100% de vapor, a 788 °C, durante 5 horas en un lecho fijo con anterioridad a cada prueba catalítica. Para llevar a cabo las pruebas catalíticas, se mezcló un catalizador de equilibrio obtenido a partir de una unidad industrial con cada muestra de catalizador preparada, y se usó una unidad de laboratorio **ACE** (fabricada por *Kayser Technology*). Se observó una maximización de la producción de olefinas ligeras (C₂⁻ y C₃⁻) mediante el craqueo catalítico de gasoil, y las variables del proceso se mantuvieron controladas.

45 La Tabla 1 muestra las propiedades de las materias alimentadas usadas en los ejemplos.

La Tabla 2 muestra algunas características de los catalizadores investigados.

TABLA 1
Características de las materias alimentadas usadas en las pruebas catalíticas

Alimentación	C1	C2
°API	16,9	26,7
Densidad	0,9497	0,8899
Punto de Anilina (°C)	75,2	65,2
Azufre Total (% p/p)	0,79	0,552
Nitrógeno Total (ppm)	3185	1870
Nitrógeno Básico (ppm)	1254	892
Residuo de carbono Ramsbottom (%)	0,7	-

50

TABLA 2 Características de los catalizadores preparados						
Catalizador	R1	R2	A	B	C	D
Composición química (%)						
SiO ₂	63,0	62,3	62,0	60,5	57,20	64,0
Na ₂ O	0,23	0,38	0,04	0,00	0,01	0,03
Al ₂ O ₃	22,5	23,4	21,6	20,3	18,5	20,5
TiO ₂	0,72	0,97	0,62	0,82	0,68	0,48
Fe ₂ O ₃	1,09	0,93	1,10	1,13	0,97	0,96
P ₂ O ₅	1,21	11,5	13,92	12,28	11,89	12,57
NiO	0,00	0,00	0,55	5,35	11,58	1,46
Propiedades de textura						
Volumen de microporo (ml/g)	0,033	0,30	0,31	0,046	0,050	0,030
Área de mesoporos (m ² /g)	19	18	16	24	51	21
Área superficial (m ² /g)	89	81	82	123	159	84
Propiedades físicas						
d50% (µm)	85	-	80	75	90	76

Ejemplo 1

- 5 Tras el tratamiento hidrotérmico, una cantidad de catalizador de equilibrio E1, obtenido a partir de una unidad comercial, equivalente a una relación de peso de un 8% a un 92% de E1, fue mezclada con cada muestra investigada. Se llevaron a cabo pruebas catalíticas usando la alimentación C1 a una temperatura de 535 °C.

La Tabla 3 presenta los resultados más importantes de las pruebas catalíticas.

TABLA 3 Pruebas catalíticas realizadas en la unidad ACE con la alimentación C1					
Condición (mezcla de 92% de E1 + 8% de catalizador)	1	2	3	4	5
Catalizador	R1	A	B	C	D
Condiciones:					
Temperatura de reacción (°C)	535	535	535	535	535
Relación catalizador/sustancia alimentada (p/p)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Equilibrio con relación a la alimentación:					
FG – Gas combustible /% en p/p)	3,0	3,1	3,7	3,4	3,4
LPG – Gas licuado (% en p/p)	19,2	19,6	19,5	19,3	18,7
Gasolina: C5 - 220 °C (% en p/p)	33,8	32,6	32,6	32,5	33,1
+ 220 °C (% en p/p)	39,8	39,6	38,6	38,8	39,7
Coque (% en p/p)	4,2	5,1	5,6	6,0	5,1
Coque en relación a catalizador R1	-	+ 22%	+ 32%	+ 43%	+ 22%
Total (% en p/p)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Olefinas ligeras con relación a la alimentación:					
Propileno (% en p/p)	7,6	7,9	7,9	7,7	7,7
Etileno (% en p/p)	1,14	1,31	1,6	1,3	1,41
Etileno con relación a catalizador R1	-	+ 15%	+ 40%	+ 17%	+ 24%

Comparando la condición 1 con las otras condiciones 2 a 5, se puede apreciar que el método enseñado en la presente invención (usando zeolita modificada) proporciona un incremento en la producción de etileno de entre el 15% y el 40%. Además, existe un incremento en la producción de coque de entre el 22% y el 43%, lo que proporciona un incremento en el coque depositado sobre el catalizador. Por lo tanto, el método descrito proporciona

beneficios en cuanto a selectividad y en cuanto a conversión en la producción de olefinas ligeras, principalmente propileno y en particular etileno, mediante reacciones de craqueo catalítico, así como también ofrece beneficios adicionales en cuanto a equilibrio de energía de la unidad, mediante la generación extra de coque.

Ejemplo 2

Tras el tratamiento hidrotérmico, una cantidad de catalizador de equilibrio E2, obtenido a partir de una unidad comercial, equivalente a una relación en peso del 80% respecto al 20% de E2, fue mezclada con la muestra investigada. Se debe puntualizar que en este ejemplo las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo a 600 °C, una temperatura de reacción más alta dentro del rango de la temperatura de reacción empleada para la producción de olefinas ligeras, y la materia alimentada C2, típica de destilados medios con un bajo potencial de formación de coque.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4		
Pruebas catalíticas realizadas en la unidad ACE con la alimentación C2		
Condición (mezcla de 80% de catalizador + 20% de E2)	(6)	(7)
Catalizador	R2	D
Condiciones:		
Temperatura de reacción (°C)	600	600
Relación de catalizador/sustancia alimentada (p/p)	5,0	5,0
Equilibrio con relación a la alimentación		
FG – Gas combustible (% en p/p)	8,40	11,24
LPG – Gas licuado (% en p/p)	22,7	17,4
Gasolina: C5 - 220 °C (% en p/p)	25,6	28,0
> 220 °C (% en p/p)	39,5	39,0
Coque (% en p/p)	3,77	4,36
Coque con relación a catalizador R2	-	+ 16%
Total (% en p/p)	100,00	100,0
Olefinas ligeras con relación a sustancia alimentada:		
Etileno (% en p/p)	5,29	6,01
Etileno con relación a catalizador R2	-	+ 15%

Comparando la condición (7) con la condición (6), se puede apreciar que el método enseñado en la presente invención (usando zeolita modificada) proporcionó un incremento del 15% en la producción de etileno. Además, existió un incremento del 16% en la producción de coque, proporcionando un incremento en el coque depositado sobre el catalizador.

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de un catalizador en un método para la producción de olefinas ligeras en una unidad de craqueo catalítico con deficiencia de energía, en donde dicho catalizador comprende un ácido sólido que es una zeolita de la familia pentasil seleccionada en el grupo ZSM-5, ZSM-8 y ZSM-11, y entre un 1,0 y un 15%, en base al peso del catalizador, de una metal de hidrogenación, comprendiendo dicho metal de hidrogenación un metal, o una combinación de metales, con polvo de deshidrogenación seleccionado a partir de Ni, Fe, Mn, Co, Mo y/o Ga, y que se usa para maximizar la producción de propileno y etileno, y para minimizar la deficiencia de energía en el craqueo catalítico de hidrocarburos ligeros con puntos de ebullición por encima de 150 °C, y en donde dicho método comprende:
- 1) suministrar una corriente de hidrocarburos ligeros a un reactor de una unidad de craqueo catalítico de fluido, en donde la corriente de hidrocarburos ligeros comprende una corriente de nafta, diésel o queroseno u otro efluente procedente de la destilación del petróleo o procedente de unidades de coqueo retardado, unidades de hidrocraqueo, unidades de hidrofinación u otras unidades de refinación,
 - 2) fomentar el contacto entre la corriente de hidrocarburos y un catalizador calentado;
 - 3) permitir que ocurran reacciones en fase vapor a una temperatura de reacción de 550 a 750 °C y una relación de catalizador respecto a alimentación de aceite de entre 10 y 50 para obtener una mezcla de hidrocarburos, vapor y catalizador coqueado;
 - 4) separar el catalizador coqueado de los productos resultantes de las reacciones;
 - 5) dirigir el catalizador coqueado a una sección de rectificación de vapor;
 - 6) dirigir el catalizador coqueado rectificado a una sección de calentamiento, para permitir la combustión del coque depositado sobre el catalizador y el quemado de aceite de antorcha, con una corriente de aire, y para obtener un catalizador calentado capacitado para alimentar el proceso con energía;
 - 7) devolver el catalizador calentado a la alimentación del reactor para que comience el proceso de craqueo de nuevo;
 - 8) dirigir la corriente de hidrocarburo generada a una sección de separación y fraccionamiento, para separar los productos obtenidos.
- 2.- El uso según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador comprende un ácido sólido y entre un 1,0 y un 15%, en base al peso del catalizador, de Ni.
- 3.- El uso según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque dicho reactor es un reactor con flujo ascendente o descendente.
- 4.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicha corriente de hidrocarburos, proporcionada para alimentar la unidad de craqueo catalítico, es una corriente de hidrocarburos, con preferencia hidrocarburos ligeros, con residuo de carbono Ramsbottom inferior al 1,5% en p/p.
- 5.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque dicho catalizador contiene menos de un 60% en p/p de ácido sólido, entre un 0% y un 50% en p/p de alúmina, entre un 0% y un 40% en p/p de sílice, y el resto es caolín.
- 6.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho catalizador se regenera a una temperatura de entre 650 °C y 750 °C.
- 7.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la introducción de enfriamiento rápido o congelación en una sección intermedia del reactor.