

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 075**

51 Int. Cl.:

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C10G 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2008 E 08253313 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 2047905**

54 Título: **Aditivo para maximizar olefinas ligeras en fcc y proceso para preparación del mismo**

30 Prioridad:

10.10.2007 BR PI0705179

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 ALMEIDA, MARLON BRANDO BEZERRA;
COSTA, ALEXANDRE DE FIGUEIREDO;
LAU, LAM YIU;
MATTOS, ELIANE BERNADETE CASTRO y
RODRIGUES, SERGIO AUGUSTO SANTOS**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 775 075 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

Aditivo para maximizar olefinas ligeras en fcc y proceso para preparación del mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los procesos de craqueo catalítico fluidos (FCC). La invención enseña la aplicación de aditivos para catalizadores de FCC, que aumentan selectivamente la producción de gas licuado de petróleo (GLP) y olefinas ligeras. La invención proporciona un método original de preparación de composiciones catalíticas para craqueo catalítico fluido.

Antecedentes de la invención

El proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) es una fuente importante de hidrocarburos ligeros tales como gas licuado de petróleo (GLP) y olefinas ligeras de alto valor añadido tales como propeno e isobuteno entre otras. El propeno, una materia prima básica para procesos petroquímicos, tiene una demanda creciente en el mercado mundial. Es deseable obtener un aumento en el rendimiento de estos productos mediante el proceso FCC, económicamente y con menos impacto en el medio ambiente.

Actualmente, se puede obtener un aumento en el contenido de GLP y olefinas en el proceso de FCC haciendo cambios en las condiciones de funcionamiento y utilizando nuevos sistemas catalíticos. Se ha descubierto en la práctica que aumentar la severidad de la reacción (aumentando la temperatura de reacción) o la relación catalizador/petróleo resulta en un aumento en los contenidos tanto de GLP como de olefinas. Este concepto se ha investigado ampliamente y publicado en la bibliografía científica. Se puede hacer referencia a los siguientes trabajos:

1) A. Aitani, T. Yoshikawa, T. Ino, Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. *Catalysis Today*, 90 (2000) 111-117;

2) J. W. Biswas y I.E. Maxwell, Octane Enhancement in Fluid Catalytic Cracking, I. Role of ZSM-5 Addition and Reactor Temperature, *Applied Catal.*, 58 (1990) 1-18; 3)

3) J. W. Biswas e I.E. Maxwell, Octane Enhancement in Fluid Catalytic Cracking, II. Operation in the Overcracking Regime, *Applied Catal.*, 58 (1990) 19-27.

El uso de zeolita tipo ZSM-5 también se conoce en la técnica anterior, ya sea incorporada en catalizadores o añadida por separado en forma de partículas separadas. Esto último, normalmente aplicado en pequeñas proporciones, se denomina aditivo. Naturalmente, las dos opciones pueden aplicarse en combinación. La bibliografía relacionada con este tema, además del artículo citado anteriormente, puede encontrarse en las publicaciones:

1) F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, History of ZSM-5 fluid cracking additive development at Mobil, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36 (2000) 245-252; 2)

2) S.P. Donnelly, S. Mizzahi, P.T. Sparrel, A. Huss, Jr., P.H. Schipper y J.A. Herbst, How ZSM-5 works in FCC, Division of Petroleum Chemistry, ACS Meeting, 30 de agosto-4 de septiembre, Nueva Orleans, 1987;

3) A. S. Kishna, C.R. Hsieh, A.R. English, T.A. Picoraro, C.W. Kuehler, Additives improve FCC process, *Hydrocarbon Processing*, Nov. (1991) 59-66.

ZSM-5 se utiliza con éxito a escala comercial, aunque su uso en altos contenidos conduce a un aumento del coste de producción de los aditivos. Además, su pequeño diámetro de poro limita su acción directa sobre la carga de la FCC, causando cierta dilución de la reserva de catalizador y, por tanto, una disminución en la conversión. Por tanto, es altamente deseable obtener un sistema catalítico que conduzca a los productos deseados con la menor cantidad posible de ZSM-5 incorporado.

Existen varios métodos de preparación de aditivos para maximizar olefinas ligeras en el proceso de FCC mediante incorporación de zeolitas que son selectivas para olefinas, que forman microesferas en diversos tipos de matrices. Como ejemplos, véanse las patentes US 5.286.369 (Grace), US 5.456.821 y US 5.888.378 (ambas de Mobil).

También es bastante conocido que los compuestos de fósforo mejoran el rendimiento de la zeolita, como se puede ver en las patentes US 4.564.091 (Exxon), US 4.605.637 y US 4.724.066 (ambas de Mobil) y en el trabajo de F. Degnan *et al.* citado anteriormente.

Además del uso de compuestos de fósforo, la bibliografía científica cita otros tipos de tratamiento para mejorar el rendimiento o estabilidad de la zeolita. En particular, la presencia de metales alcalinotérreos puede aumentar la estabilidad hidrotérmica de las zeolitas, como se enseña en la patente US 4.544.793 y el trabajo de K. Fujisawa *et al.*, The steam stability of H-ZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 60 (1987) 791-

93.

La patente US 5.382.351 (Grace) enseña la preparación de aditivos M-ZSM-5 por intercambio iónico (M representa un metal alcalinotérreo). Las zeolitas así modificadas se ensayaron mezcladas con un catalizador base y mejoraron el índice de octano de la gasolina, sin ningún efecto en la producción de olefinas ligeras. La propia patente señala que los metales alcalinotérreos añadidos aumentan el rendimiento de olefinas ligeras y reducen el rendimiento de gasolina, en comparación con ZSM-5 no modificada.

Una solicitud de patente más reciente, US 2005/0227853 A1, combinó dos fuentes con potencial para mejorar la estabilidad de zeolita ZSM-5. Los aditivos se prepararon en presencia de metales y fosfatos, formando fosfatos metálicos *in situ* en la mezcla secada por pulverización. Los fosfatos metálicos utilizados de esta manera mejoraron las propiedades de resistencia a la abrasión de los aditivos. Además, los aditivos que contienen fosfatos de calcio y magnesio mostraron un rendimiento en producción de olefinas ligeras peor que la referencia, que contiene solo fosfato, sin la presencia de metales alcalinotérreos.

Es evidente para el técnico que trabaja en el área de fabricación de catalizadores que simplemente aumentar uno o más "estabilizadores" o "activadores" de la zeolita en una mezcla para la preparación de aditivos, tales como compuestos de fósforo y metales alcalinotérreos, no mejora necesariamente su actividad en la producción de olefinas ligeras en condiciones típicas de FCC. La manera en que interactúan los componentes tiene un efecto significativo en el rendimiento del aditivo. Para lograr una interacción adecuada entre la zeolita y su modificador, las condiciones de preparación se deben optimizar.

Las zeolitas deben tratarse con métodos *ex situ*, para mejorar su rendimiento o estabilidad antes de incorporarse en forma de microesferas.

En la patente EP 1116775 A1, se mezcló zeolita ZSM-5 con una fuente de fosfato y la mezcla se sometió a tratamiento térmico. Este es un ejemplo típico de estabilización *ex situ*. El uso del método de estabilización *ex situ* tiene el objetivo claro de promover la interacción entre la zeolita y su estabilizador o activador, reduciendo así la posibilidad de interacción de este reactivo estabilizador con los otros componentes presentes en la composición del aditivo o catalizador.

La patente US 6.211.104 (Sinopec) enseña la preparación de catalizadores para el proceso de pirólisis catalítica, un proceso que opera en condiciones mucho más exigentes que el proceso de FCC. En cada preparación, la zeolita tipo ZSM-5 se puso simplemente en contacto con una solución acuosa de cationes tales como aluminio, calcio y magnesio, en presencia de ácido fosfórico. La mezcla se secó y calcinó a 450 °C-650 °C, formando la zeolita PM-ZSM-5. Finalmente, la zeolita PM-ZSM-5 se mezcló con aglutinantes y otros componentes y aditivos para preparar la partícula final, mediante el proceso de secado por pulverización. Esta preparación puede considerarse como activación *ex situ* de la zeolita ZSM-5 mediante fosfato de aluminio, calcio o magnesio. Los catalizadores así obtenidos son suficientemente activos para obtener olefinas ligeras en el proceso de pirólisis catalítica, para la conversión de reserva ligera.

Además, los métodos de preparación de aditivos por estabilización *ex situ* de la zeolita antes de su incorporación involucra múltiples etapas, haciendo que el coste de producción del aditivo sea muy alto. Además, la formación de fosfato en la zeolita puede causar aglomeración del material, requiriendo etapas adicionales de dispersión y molienda de la zeolita tratada con fosfato. Además, deposición de fosfato en la zeolita, seguido de calcinación a alta temperatura, puede causar el bloqueo físico de los poros en la zeolita, de modo que se convierte en un método ineficaz para preservar los sitios activos.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere al campo de los procesos de craqueo catalítico fluido (FCC), que emplean aditivos para maximizar gas licuado de petróleo (GLP) y olefinas ligeras, tales como eteno, propeno y butenos. La invención proporciona un proceso de preparación de estos aditivos, que contienen zeolitas modificadas con fosfatos y metales alcalinotérreos, y muestran un mejor rendimiento que los aditivos con las mismas composiciones, preparados mediante otros procesos. Dicho proceso comprende etapas de mezcla y maduración, todo en fase acuosa, antes del secado y la formación de la mezcla en forma de microesferas. Por tanto, dicho proceso se diferencia de otros procesos encontrados en la técnica anterior en que la zeolita se somete a la acción preferencial de agentes modificadores y tratamientos adicionales tales como filtración, lavado o calcinación después de prescindir del tratamiento con su activador.

La presente invención proporciona así un proceso para la producción de aditivos para catalizadores para craqueo catalítico fluido (FCC), caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 1) proporcionar una suspensión de zeolita que es selectiva para olefinas ligeras;
- 2) poner un agente modificador, reactivo "X", en contacto con la suspensión de zeolita que es selectiva para olefinas ligeras de la etapa (1);

- 3) proporcionar un hidrosol de óxido inorgánico;
- 4) mezclar el hidrosol de la etapa (3) con la suspensión de zeolita de la etapa (2);
- 5) secar la suspensión resultante de la etapa (4) en un secador por pulverización;

5 en donde dicho reactivo "X" es una solución acuosa de cationes de aluminio o de metal alcalinotérreo en presencia de fosfato.

La presente invención también proporciona un aditivo para catalizadores para craqueo catalítico fluido, caracterizado por que puede obtenerse mediante un proceso según la presente invención.

10

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a aditivos para catalizadores utilizados en el proceso de craqueo catalítico fluido (FCC), para la producción selectiva de gas licuado de petróleo (GLP) y olefinas ligeras. La invención proporciona un proceso de preparación de composiciones catalíticas (aditivos) que comprende las siguientes etapas:

15

1) proporcionar una suspensión de zeolita que sea selectiva para olefinas ligeras, preferentemente zeolitas con una estructura similar a la de zeolita ZSM-5, activada o desactivada;

20

2) agregar agentes modificadores (reactivo "X") para la maduración de dicha suspensión, en condiciones que promueven la interacción entre los componentes de la suspensión;

25

3) proporcionar un hidrosol de óxido inorgánico, típicamente de sílice, alúmina o sílice-alúmina, a pH controlado, que constituye la matriz del compuesto;

25

4) mezclar el hidrosol con la suspensión de zeolita madura (opcionalmente, otros componentes tales como zeolita Y y material inerte, tal como caolín, también pueden añadirse simultáneamente a esta mezcla);

30

5) secar la suspensión en un secador por pulverización;

30

6) opcionalmente, realizar post-tratamientos tales como lavados y calcinaciones.

El reactivo "X" es una solución acuosa de cationes de aluminio o de metal alcalinotérreo, preferentemente de calcio y magnesio, en presencia de fosfato.

35

El porcentaje en peso de fosfato relativo a zeolita, expresado en forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5), es hasta 20 %, preferentemente hasta 15 %, y más preferentemente hasta 10 %.

40

El porcentaje en peso de cationes en la solución relativo a zeolita, expresado en forma de óxido (por ejemplo, CaO y MgO), es hasta 10 %, más preferentemente hasta 4 %, y lo más preferentemente hasta 2 %.

La duración del contacto entre la zeolita que es selectiva para olefinas y el agente modificador es entre 0,25 horas y 10 horas, preferentemente entre 0,5 horas y 4 horas.

45

La temperatura para mezclar la suspensión de zeolita con el agente modificador está entre 10 °C y 100 °C, preferentemente entre 30 °C y 80 °C.

50

La invención es un desarrollo en relación con otros procesos conocidos en la técnica anterior, ya que promueve la interacción entre la zeolita que es selectiva para olefinas ligeras y su activador, el reactivo "X". Para esto, se usa una etapa separada durante la secuencia de etapas en la preparación, antes de añadir todos los demás componentes del aditivo. Este proceso se llama un proceso de división X o proceso segregado.

Las Figuras 1 y 2 muestran la diferencia entre el proceso convencional y el proceso de división X.

55

El proceso de división X también se diferencia de otros procesos encontrados en la técnica anterior en que la zeolita no se somete a tratamientos adicionales tales como filtración, lavado o calcinación después del tratamiento con su activador.

60

Los aditivos preparados mediante el método descrito en esta invención muestran mayores rendimientos de GLP, eteno, propeno y buteno que los aditivos de la misma composición preparados por otros procesos.

Descripción de los dibujos

65

La Figura 1 muestra dibujos que ilustran secuencias de preparación del aditivo para catalizadores mediante procesos convencionales y la Figura 2 muestra un dibujo que ilustra una realización típica de la secuencia para la preparación del aditivo para catalizadores mediante el proceso descrito en la presente invención. Tenga en cuenta que en los

procesos convencionales (Figura 1), la mezcla que es el precursor del catalizador puede obtenerse secuencialmente en cualquier orden o simultáneamente, añadiendo los componentes reactivo "X" (1), zeolita (2) y otros ingredientes (3), tales como sílice coloidal o alúmina coloidal y caolín, directamente al tanque de preparación (5) equipado con un agitador (4). En el proceso división X (Figura 2) los componentes reactivos "X" (1) y zeolita (2) se agregan inicialmente a un tanque de premezcla (6) con agitador (4) y luego la mezcla se transfiere a través del tubo de preparación (7) al tanque de preparación (5) con agitador (4), en donde los otros ingredientes (3) se agregan simultáneamente. Alternativamente, se puede añadir más reactivo "X" directamente al tanque de preparación (5) durante la preparación de la suspensión que es el precursor del catalizador.

10 Ejemplos

Los ejemplos, que demuestran cómo se pueden preparar los aditivos típicos de esta invención, son ilustraciones y no pretenden limitar el intervalo de los parámetros de preparación.

15 Ejemplo 1: Preparación de aditivos que contienen estabilizador P mediante el proceso de división X y su rendimiento

Este ejemplo demuestra la consecución de una mejor estabilización de la zeolita ZSM-5 mediante el proceso de división X, utilizando una fuente de fósforo.

20 En la primera etapa de preparación del aditivo, la zeolita selectiva de olefina con estructura tipo ZSM-5, disponible en el mercado, se modificó con fosfato. Se preparó una suspensión acuosa con 1 kg de zeolita Z (base seca) en una solución de 100 g de ácido fosfórico al 98 % diluido con 2,3 litros de agua. El pH de la suspensión se ajustó a 5 con solución concentrada de hidróxido amónico. La suspensión se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 hora, agitando lentamente para evitar la sedimentación. La suspensión de zeolita se denominó PZ.

25 En la segunda etapa de preparación del aditivo, la zeolita modificada se incorporó en una matriz de unión. Las partículas se moldearon, en forma de microesferas, mediante secado por pulverización. En esta etapa, es posible seguir uno de los ejemplos descritos en las patentes citadas en la sección anterior, tales como la patente US 5.286.369 (Grace) o la patente US 5.456.821 (Mobil). Se preparó un hidrosol que contenía una mezcla de sílice coloidal y alúmina coloidal. La suspensión de zeolita PZ modificada o de zeolita Z de partida se mezcló con esta suspensión de partículas coloidales y, finalmente, se añadieron a la mezcla una suspensión acuosa de caolín con 30 % de sólidos y una solución de ácido fosfórico (30 % p/p). Cabe señalar que la composición final de la mezcla contiene ácido fosfórico procedente de la suspensión PZ de la etapa 1 (proceso segregado, división X) y de la adición final de ácido fosfórico. La mezcla se secó en un secador por pulverización.

35 La Tabla 1 resume las características del aditivo A, preparado con zeolita PZ, y de la referencia R, preparado con zeolita Z.

Nombre del aditivo	Tipo y contenido de zeolita	Composición química (% p/p)			Propiedades de textura	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	BET (m ² /g)	MiPV (ml/g)
A	25 % PZ	30,9	57,6	9,03	90,0	0,0298
R	25 % Z	31,3	57,4	8,69	90,1	0,0294

40 Los aditivos se compararon mediante ensayos microcatalíticos. Los aditivos se trataron con vapor al 100 % a 788 °C durante 5 horas, antes de los ensayos catalíticos, para simular sus condiciones de funcionamiento en una unidad comercial de FCC. Cada aditivo tratado se mezcló con un catalizador de equilibrio E (E-cat) obtenido de una unidad comercial, en una proporción en peso de 6 % de aditivo a 94 % de E-cat. Esta evaluación se llevó a cabo utilizando una unidad de laboratorio ACE (fabricada por Kayser Technology, patente US 6.069.012).

45 El material de craqueo utilizado tiene las propiedades mostradas en la Tabla 2.

°API	19,2
Densidad	0,935
Punto de anilina (°C)	83,3
Azufre total (% p/p)	0,57
Nitrógeno total (ppm)	2835
Nitrógeno básico (ppm)	854
RCR (%)	0,55

50 La Tabla 3 muestra los resultados más significativos del ensayo. Se puede ver que el aditivo A fue más eficaz que la referencia R ensayada en las mismas condiciones, produciendo más olefinas ligeras y GLP, confirmando la ventaja

del método de preparación del proceso división X. (En este caso, se puede denominarse división P).

Tabla 3-Resultados del ensayo catalítico a 535 °C			
Muestras	100 % E	94 % E + 6 % R	94 % E + 6 % A
Conversión en catalizador/petróleo = 5 (%)	58,6	59,5	58,6
Rendimientos normalizados para la conversión = 63 % (% p/p)			
Gas combustible	2,8	2,8	2,8
GLP	12,3	16,0	16,4
Propeno	3,5	5,0	5,5
Gasolina	40,7	36,9	37,0
LCO	20,1	18,4	19,7
Fondo	16,9	18,6	17,4
Coque	7,1	7,5	6,7

Ejemplo 2: Preparación y ensayo de aditivo que contiene P-ZSM-5 (ejemplo comparativo).

5 Este ejemplo demuestra la ventaja de la estabilización de la zeolita ZSM-5 mediante el proceso con etapa de división respecto a estabilización *ex situ*.

10 Una zeolita comercial ZSM-5 se modificó mediante el método de estabilización *ex situ*, como se describe en la publicación EP 1116775 A1. Se preparó una suspensión acuosa con 1 kg de zeolita Z (base seca) en una solución de 100 g de ácido fosfórico al 98 % diluido con 2,3 litros de agua. La suspensión se mantuvo después a temperatura ambiente durante 1 hora, agitando lentamente para evitar la sedimentación. La suspensión de zeolita se secó a 120 °C durante la noche. Finalmente, El material seco se calcinó a 600 °C durante una hora. En la segunda etapa, la zeolita P-ZSM-5-C modificada se incorporó en una matriz de unión y luego se realizó el moldeo de microesferas mediante secado por pulverización utilizando una metodología y composición idénticas a las de la segunda etapa del Ejemplo 1, formando así el aditivo B.

15 La zeolita comercial ZSM-5 también se modificó con fosfato, mediante la ruta de división P, utilizando metodología y composición idénticas a la primera etapa del Ejemplo 1. La suspensión de zeolita se denominó PZ₂. PZ₂ se incorporó en una matriz de unión y luego se realizó el moldeo de microesferas mediante secado por pulverización usando una metodología y composición idénticas a la segunda etapa del Ejemplo 1, formando así el aditivo C.

20 La Tabla 4 resume las características principales de los aditivos B y C.

Tabla 4 - Aditivos preparados para el Ejemplo 2						
Nombre del aditivo	Tipo y contenido de zeolita	Composición química (% p/p)			Propiedades de textura	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	BET (m ² /g)	MiPV (ml/g)
B	25 % P-ZSM5-C	29,0	58,8	10,2	79,3	0,0285
C	25 % PZ ₂	30,1	59,2	8,73	78,8	0,0263

25 Los aditivos se trataron con 100 % de vapor, a 788 °C durante 5 horas, como en el Ejemplo 2. Un catalizador equilibrado, E2, obtenido en una unidad comercial, se mezcló, respectivamente, con los aditivos en una relación en peso de 4 % de aditivo a 96 % de catalizador. Usando el mismo material de partida que en el Ejemplo 1, los aditivos B y C se evaluaron en la unidad ACE descrita anteriormente.

30 La Tabla 5 muestra que el aditivo B, ensayado en las mismas condiciones, fue menos eficaz que el aditivo C, confirmando la ventaja del método de división P de preparación respecto a estabilización *ex situ*.

Tabla 5 - Conversión y rendimientos (% p/p) a 535 °C y catalizador/petróleo = 5			
Muestras	100 % E2	96 % E2 + 4 % B	96 % E2 + 4 % C
Conversión (%)	73,3	69,8	70,9
GLP	20,1	21,3	22,5
Propeno	5,4	6,4	6,8
Gasolina	52,3	49,5	49,0

35 Ejemplo 3: Preparación de aditivos que contienen estabilizador Ca mediante el método de división X (división Ca)

En la primera etapa de preparación del aditivo, una zeolita selectiva a olefinas, tal como la disponible comercialmente con una estructura del tipo ZSM-5, se modificó con metales alcalinotérreos. Se preparó una suspensión acuosa con 1

kg de zeolita Z (base seca) y 2,4 litros de solución acuosa de cloruros o nitratos de calcio a una concentración 0,10 molar. La suspensión se mantuvo a 80 °C durante 2 horas, agitando lentamente para evitar la sedimentación. La suspensión de zeolita se denominó CaZ₁. Esta operación se repitió con doble y triple concentración de Ca, generando las suspensiones de zeolita CaZ₂ y CaZ₃, respectivamente.

5 En la segunda etapa, la zeolita modificada se incorporó en una matriz de unión y luego se realizó el moldeo de microesferas mediante secado por pulverización. En esta etapa, es posible seguir uno de los ejemplos descritos en las patentes citadas anteriormente, tales como la patente US 5.286.369 (Grace) o la patente US 5.456.821 (Mobil).

10 Por tanto, se preparó un hidrosol que contenía una mezcla de sílice coloidal y alúmina coloidal. La suspensión de zeolita modificada (CaZ_n, n = 1, 2 o 3) se mezcló con esta suspensión de partículas coloidales, y finalmente se añadió a la mezcla una suspensión acuosa de caolín con 30 % de sólidos y ácido fosfórico (30 % p/p). Luego la mezcla se secó en un secador por pulverización.

15 La Tabla 6 resume los aditivos preparados y sus características principales. Los aditivos preparados se comparan con la referencia R preparada en el Ejemplo 1.

20 Antes del ensayo catalítico, los aditivos se trataron con vapor al 100 % a 788 °C durante 5 horas, para simular las condiciones de funcionamiento en una unidad comercial de FCC. Cada aditivo tratado se mezcló, respectivamente, con el catalizador de equilibrio E (E-cat) obtenido en una unidad comercial, en una proporción en peso de 6 % de aditivo a 94 % de E-cat. Los aditivos se evaluaron en la unidad ACE utilizando el mismo material de partida que en el Ejemplo 1.

Nombre del aditivo	Tipo y contenido de zeolita	Composición química (% p/p)			Propiedades de textura	
		ai ₂ o ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	BET (m ² /g)	MiPV (ml/g)
D	25 % CaZ ₁	31,0	57,4	8,98	87,4	0,0298
F	25 % CaZ ₂	31,2	57,2	9,13	88,7	0,0296
G	25 % CaZ ₃	31,4	57,1	9,05	90,0	0,0289

25 La Tabla 7 resume los resultados más importantes del ensayo. Se puede ver que los aditivos que contienen CaZ son más selectivos para propeno, GLP y producen menor contenido de gasolina relativo al aditivo de referencia R.

Muestras	100 % E	94 % E + 6 % R	94 % E + 6 % D	94 % E + 6 % F	94 % E + 6 % G
Conversión en catalizador/petróleo = 5 (%)	58,6	59,5	60,1	59,6	58,9
Rendimientos normalizados para 63 % de conversión (% p/p)					
Gas combustible	2,8	2,8	2,9	2,8	2,9
GLP	12,3	16,0	16,2	16,7	16,3
Propeno	3,5	5,0	5,6	5,4	5,4
Gasolina	40,7	36,9	36,6	36,7	36,6
LCO	20,1	18,4	18,2	19,3	19,3
Fondo	16,9	18,6	18,8	17,8	17,7
Coque	7,1	7,5	7,3	6,8	7,2

Ejemplo 4: Este ejemplo demuestra la importancia de la etapa de división (ejemplo comparativo)

30 Si se omite la etapa anterior de contacto de la zeolita con el estabilizador y luego se mezclan los reactivos, no se observa una mejora significativa del aditivo en relación con el aditivo de referencia. El rendimiento es peor que el aditivo de la misma composición (F) preparado mediante el método de división Ca descrito en el Ejemplo 3.

35 Por tanto, el aditivo H se preparó mediante el método alternativo. Se preparó una suspensión con 1 kg de zeolita Z (base seca) en 2,4 litros de solución acuosa de cloruro de calcio de concentración 0,20 molar.

Inmediatamente después, ácido fosfórico, el hidrosol de sílice, alúmina y caolín se añadieron a esta suspensión, para obtener una composición final idéntica al aditivo F. La mezcla se secó luego en el secador por pulverización.

40 Este aditivo se trató con vapor al 100 % a 788 °C durante 5 horas, como en el Ejemplo 1, para simular el estado de equilibrio. Luego se mezcló con el catalizador de equilibrio E (E-cat), obtenido de una unidad comercial, en una proporción en peso de 6 % de aditivo a 94 % de E-cat. Usando el mismo material de partida que en el Ejemplo 2, el aditivo H se evaluó en la unidad ACE también descrita en el Ejemplo 1.

Los resultados presentados en la Tabla 8 muestran que el aditivo H fue menos eficaz que el aditivo F, ensayado en las mismas condiciones.

Tabla 8 - Conversión y rendimientos (% p/p) a 535 °C y catalizador/petróleo = 5				
Muestras	100 % E	94 % E + 6 % R	94 % E + 6 % F	94 % E + 6 % H
Conversión en catalizador/petróleo = 5 (%)	58,6	59,5	59,6	58,9
Rendimientos normalizados para 63 % de conversión (% p/p)				
GLP	12,3	16,0	16,7	15,7
Propeno	3,5	5,0	5,4	5,1
Gasolina	40,7	36,9	36,7	37,8
LCO	20,1	18,4	19,3	19,6
Fondo	16,9	18,6	17,8	17,7

5 De hecho, en esta comparación, el rendimiento de GLP obtenido usando el aditivo H ya es inferior al rendimiento obtenido cuando se usa el aditivo de referencia R. La Tabla 9 muestra las propiedades del aditivo H.

Tabla 9 - Aditivo preparado para el Ejemplo 4						
Nombre del aditivo	Tipo y contenido de zeolita	Composición química (% p/p)			Propiedades de textura	
		ai ₂ o ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	BET (m ² /g)	MiPV (ml/g)
H	25 % Z	31,3	57,1	9,08	92,4	0,0294

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de aditivo para catalizadores para craqueo catalítico fluido (FCC), **caracterizado por que** comprende las siguientes etapas:
- 5
- 1) proporcionar una suspensión de zeolita que es selectiva para olefinas ligeras;
 - 2) poner un agente modificador, reactivo "X", en contacto con la suspensión de zeolita que es selectiva para olefinas ligeras de la etapa (1);
 - 3) proporcionar un hidrosol de óxido inorgánico;
 - 10 4) mezclar el hidrosol de la etapa (3) con la suspensión de zeolita de la etapa (2);
 - 5) secar la suspensión resultante de la etapa (4) en un secador por pulverización;
- en donde dicho reactivo "X" es una solución acuosa de cationes de aluminio o de metal alcalinotérreo en presencia de fosfato.
- 15
2. El proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha zeolita que es selectiva para olefinas ligeras es una zeolita ZSM-5.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** dicho reactivo "X" es una solución acuosa de cationes de calcio o magnesio en presencia de fosfato.
- 20
4. El proceso según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado por que** el porcentaje en peso de cationes de aluminio o de metales alcalinotérreos con respecto a la zeolita, expresado en forma de óxido, es hasta 10 %, más preferentemente hasta 4 %, y lo más preferentemente hasta 2 %.
- 25
5. El proceso según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado por que** el porcentaje en peso de fosfato con respecto a la zeolita, expresado en forma de pentóxido de fósforo (P₂O₅), es hasta 20 %, preferentemente hasta 15 %, y más preferentemente hasta 10 %.
- 30
6. El proceso según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado por que** la duración del contacto entre la zeolita que es selectiva para olefinas ligeras y el agente modificador reactivo "X" es entre 0,25 horas y 10 horas, preferentemente entre 0,5 horas y 4 horas.
- 35
7. El proceso según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado por que** la temperatura para mezclar la suspensión de zeolita con el agente modificador reactivo "X" está entre 10 °C y 100 °C, preferentemente entre 30 °C y 80 °C.
- 40
8. El proceso según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado por que** dicho hidrosol de óxido inorgánico contiene uno o más óxidos inorgánicos.
9. El proceso según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado por que** dichos óxidos inorgánicos son una sílice coloidal, una sílice sintetizada, una alúmina peptizada con ácido nítrico, una sílice-alúmina o una mezcla que combina dos o más de estos óxidos.
- 45
10. Aditivo para catalizadores para craqueo catalítico fluido, **caracterizado por que** puede obtenerse mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

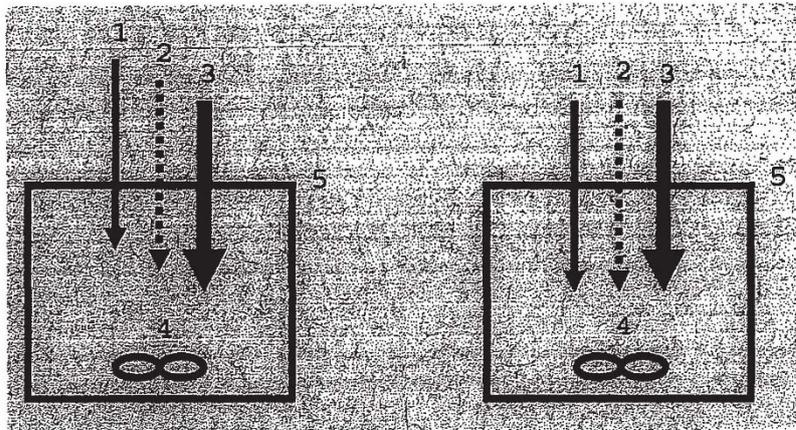


Fig. 1

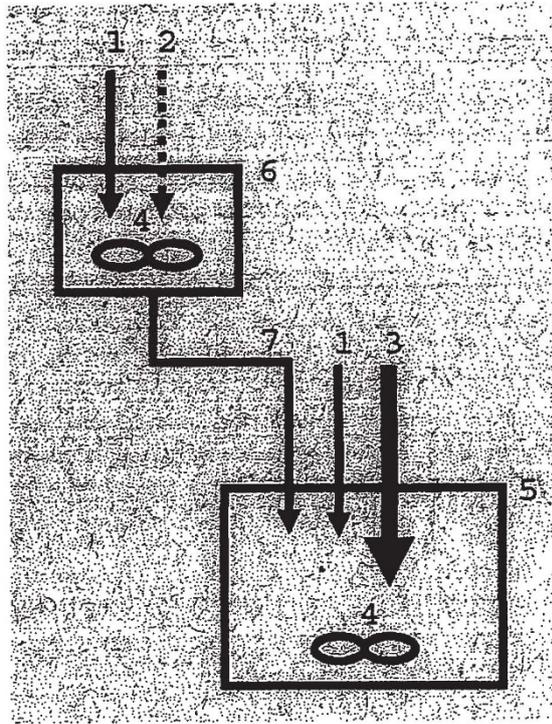


Fig. 2