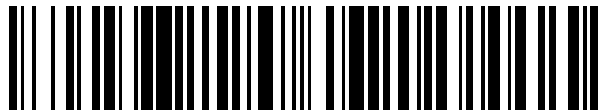


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 642**

51 Int. Cl.:

B01J 29/82 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2014 PCT/US2014/012700**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14116801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2014 E 14743387 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 2948244**

54 Título: **Mejora de la actividad por aditivo zsm-5 debido a la mejora de la interacción entre la zeolita y el fósforo**

30 Prioridad:

23.01.2013 US 20136175509 P

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

22.10.2020

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**GAO, XINGTAO y
HARRIS, DAVID**

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 788 642 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

Mejora de la actividad por aditivo zsm-5 debido a la mejora de la interacción entre la zeolita y el fósforo

5 Campo de la invención

La presente invención está dirigida a una composición catalizadora para un aditivo FCC y a un proceso para hacer un aditivo FCC, que tiene una alta eficiencia en la producción de olefinas C₃ y C₄, es decir, olefinas ligeras.

10 Antecedentes de la invención

En la práctica de FCC, hay dos formas de aumentar la selectividad de las olefinas ligeras. La primera de ellas es aumentar la temperatura de reacción. Esto aumentará la contribución del craqueo térmico, lo que conduce a una mayor formación de productos más ligeros. Por ejemplo, en el llamado proceso DCC (Craqueo catalítico profundo), un tipo específico de proceso FCC, se usan temperaturas más altas y mayores cantidades de vapor. Sin embargo, el craqueo térmico no es muy selectivo y produce grandes cantidades de productos de relativamente poco valor, como hidrógeno, metano, etano y etileno, en el "gas húmedo" (que contiene los productos H₂ y C₁ - C₄). La compresión del gas húmedo a menudo limita la operación de la refinería.

20 El segundo método es agregar un aditivo selectivo de olefinas que contiene zeolita, como es el caso de un aditivo que contiene ZSM-5, al catalizador de craqueo FCC, que típicamente contiene zeolita Y. Los aditivos convencionales usualmente contienen ZSM-5 activado con fósforo, que convierte selectivamente los productos primarios del craqueo (por ejemplo, olefinas de gasolina) a olefinas C₃ y C₄. Se sabe que la mejora de la actividad o la selectividad con fósforo aumenta la eficacia de ZSM-5.

25 Se ha usado un aditivo de FCC que contiene caolín y 10-25 % en peso de ZSM-5 para mejorar el octanaje de la gasolina y aumentar los rendimientos de GLP. Para aumentar aún más el GLP mientras se minimiza la pérdida de actividad de la unidad debido a la dilución, se requieren aditivos con niveles de ZSM-5 superiores al 25 %. Desafortunadamente, en los aditivos de microesferas que contienen niveles de ZSM-5 superiores al 25 %, la resistencia al desgaste de las microesferas se convierte en un problema.

Es bien sabido que el caolín se puede formar en partículas, solo o con otros ingredientes, como partículas de tamiz molecular zeolítico, para formar cuerpos coherentes como microesferas que, cuando se calcinan, se endurecen aún más.

35 Al llevar a cabo diversos procesos en los que una suspensión acuosa de caolín se seca por nebulización, es convencional dispersar el caolín en la suspensión antes del secado por nebulización para permitir la formación de suspensiones con alto contenido de sólidos que sean suficientemente fluidas para secarse por nebulización. Se prefieren los sólidos altos por razones económicas. Además, los sólidos más altos conducen a la formación de partículas más fuertemente unidas. Para dispersar el caolín en agua, se usan dispersantes de arcilla aniónica convencionales tales como sales de fosfato condensado de sodio, silicatos de sodio, carbonato de sodio, poliacrilato de sodio y mezclas de los mismos. Típicamente, el pH de las suspensiones dispersas concentradas de caolín es entre levemente ácidas y levemente alcalinas, por ejemplo, 6,0 a 8,0, con un pH óptimo de 7.

45 En muchos procesos catalíticos, como los procesos de FCC, las partículas deben ser resistentes al desgaste, así como también suficientemente porosas. Generalmente, una de estas cualidades se logra a expensas de la otra. Por ejemplo, cuando una partícula de composición química dada se formula para ser altamente porosa, la dureza generalmente disminuye.

50 En la Patente de Estados Unidos núm. 5.190.902, Demmel, utiliza la adición de ácido fosfórico (u otros compuestos de fosfato) con caolín en un proceso de secado por nebulización para producir microesferas secadas por nebulización que luego se calcinan. En algunas formulaciones, las partículas de zeolita están presentes en la alimentación del secador por nebulización. El proceso se lleva a cabo en una de dos formas básicas. En uno, la suspensión de partículas de arcilla se lleva a un pH bajo, por ejemplo, 1,0 a 3,0 antes de mezclarla con una fuente de fósforo, seguido de secado por nebulización. En el otro, la suspensión de arcilla se lleva a un nivel de pH alto (por ejemplo, 14,0 a 10,0) antes de mezclar con el compuesto que contiene fosfato. De acuerdo con las enseñanzas de esta patente, es necesario usar estos rangos de pH para la producción de partículas con una resistencia superior al desgaste.

60 La Patente núm. 5.521.133 de Estados Unidos cedida en forma mancomunada describe la formación de microesferas porosas mejoradas basadas en caolín secado por nebulización y calcinado. El ácido fosfórico y el caolín se bombean en corrientes separadas a un mezclador estático que está adyacente al atomizador de un secador por nebulización. El ácido fosfórico se inyecta hacia una suspensión dispersa de caolín con alto contenido de sólidos y la suspensión se atomiza prácticamente instantáneamente en gotas en un secador por nebulización. El término "prácticamente instantáneamente", como se usa en la presente, se refiere a un tiempo inferior a aproximadamente 20 segundos, preferentemente inferior a aproximadamente 10 segundos. Esta técnica de secado por nebulización elimina la floculación y aglomeración de caolín no deseados antes del secador por nebulización.

La floculación y aglomeración del caolín antes del secador por nebulización produciría agregados de partículas de arcilla relativamente grandes en la alimentación del secador por nebulización. La presencia de estos grandes agregados causa un empaquetamiento deficiente e irregular de las partículas de caolín en las microesferas resultantes del proceso de secado por nebulización. El empaquetamiento deficiente e irregular de las partículas de caolín en las microesferas conduce a una unión insuficiente entre las partículas dentro de las microesferas. Esto da como resultado malas propiedades físicas, incluida una baja resistencia al desgaste.

Por el contrario, el proceso de la patente de Estados Unidos núm. 5.521.133 proporciona microesferas que tienen una buena unión entre partículas de caolín y excelentes propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, las microesferas producidas por el proceso patentado tienen una alta resistencia al desgaste. Además, las microesferas retienen una mayor porosidad que las microesferas del mismo caolín que se secan por nebulización sin aglutinante de ácido fosfórico y se calcinan a la misma temperatura. Este aumento de la porosidad junto con una mayor resistencia al desgaste es sorprendente ya que, generalmente, un aumento en la porosidad conduce a una disminución de la resistencia al desgaste. Una porosidad suficiente también es importante porque las propiedades físicas de las microesferas deben ser comparables a las de las microesferas que contienen el componente catalítico zeolítico activo, es decir, no son deseables densidades muy bajas o muy altas.

Las microesferas preparadas mediante el uso de los principios de la Patente núm. 5.521.133 de Estados Unidos tienen varias aplicaciones en FCC que incluyen: microesferas catalíticamente inertes que tienen una alta resistencia al desgaste; un componente activo de craqueo (agregando zeolita a la suspensión de arcilla); microesferas (con o sin componentes añadidos tales como MgO) que reaccionan preferentemente con el vanadio contaminante; microesferas para el crecimiento de zeolita *in situ* (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos núm. 4.493.902, Brown y otros); un aditivo de fluidización y soporte catalítico para un aditivo de combustión de monóxido de carbono.

Como se señaló anteriormente, para la producción de propileno por el proceso petroquímico FCC, el catalizador está compuesto por un catalizador base de zeolita Y para craquear el petróleo crudo a productos más ligeros como gasolina y un aditivo de catalizador ZSM-5 para craquear olefinas de gasolina. Para maximizar la producción de olefinas ligeras, el aditivo ZSM-5 tiene convenientemente una alta actividad de craqueo para las moléculas de olefinas del intervalo de la gasolina, lo que puede lograrse mejorando la distribución P y la interacción con la zeolita ZSM-5 a través del pretratamiento con fósforo.

Los documentos 6.566.293 y WO01/38460 de Estados Unidos de Akzo describen un proceso para pretratar el ZSM-5 con un compuesto que contiene fósforo ($\geq 10\%$ en peso de P_2O_5), seguido de calcinación a 150-540 °C. El ZSM-5 tratado con P se combina con 10-40 % de un componente de craqueo catalítico (Y) para formar un catalizador bifuncional que contiene tanto ZSM-5 como Y en la misma microesfera.

Los documentos CN101537365 y CN101837301 de PetroChina describen un proceso hidrotérmico para modificar una zeolita (ZSM-5, beta, Y) mediante un pretratamiento con una solución acuosa de P con pH 1-10 a 70-200 °C durante 10-200 min, seguido de filtración, secado y calcinación a 200-800 °C durante 0,5-10 h. Se prepara un catalizador combinando el 10-60 % de ZSM-5 (o beta) pretratado con P e Y con 10-75 % en peso de caolín y 10-70 % de alúmina.

Los documentos US 7.507.685; 7.674.942; 7.662.737; 8.062.987 de Saudi Basic Industries Corp. describen un catalizador de zeolita preparado tratando una zeolita con un compuesto de fósforo para formar una zeolita tratada con P. La zeolita tratada con P se calienta a una temperatura de 300 °C o superior y luego se combina con un aglutinante de óxido inorgánico para formar una mezcla de zeolita y aglutinante. La mezcla de zeolita y aglutinante se calienta a una temperatura de aproximadamente 400 °C o superior para formar un catalizador de zeolita aglutinado. El material aglutinante es un material que contiene alúmina.

El documento U.S. 2.007/0.173.399 de Petrobras describe un proceso para obtener zeolitas más resistentes a la desactivación hidrotérmica en unidades FCC. El proceso se caracteriza por las siguientes etapas: (1) formar una zeolita baja en Na_2O ; (2) tratando la zeolita a una temperatura dentro del intervalo de 350 °C a 550 °C en presencia de vapor de agua ($\leq 100\%$ de vapor) para depositar una fuente de fósforo en la zeolita seguido de secado, con el contenido de P_2O_5 entre 1 % a 10 % en peso en la zeolita. Un ejemplo típico mostrado en el Ejemplo 2 indicó que la zeolita se calcinó primero en una corriente de aire a través de un horno con un contenido variable de vapor de agua. Posteriormente, la muestra calcinada con vapor se trató con una solución de monofosfato de amonio a 80 °C durante 4 horas, seguido de secado y calcinación.

El documento U.S. 6.080.303 de Exxon proporciona un proceso para mejorar la actividad catalítica de catalizadores de zeolita de poro pequeño y mediano. El proceso comprende las etapas de tratar una zeolita con un compuesto de fósforo para formar zeolita tratada con P y combinar la zeolita tratada con P con $AlPO_4$. Opcionalmente, la zeolita tratada con P se calienta.

El documento U.S. 2.010/0.256.431 de Total proporciona un proceso de craqueo catalítico de olefinas mediante el uso de zeolita modificada con P en la que tal zeolita modificada con P se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas: (1) seleccionar una zeolita (que incluye ZSM-5); (2) vaporizar a una temperatura que oscila entre 400 y 870 °C durante 0,01 - 200 h; (3) lixiviación con una solución acuosa de ácido que contiene la fuente de P en condiciones efectivas para

eliminar una parte sustancial del Al de la zeolita e introducir al menos 0,3 % en peso de P; (4) separación del sólido del líquido; y opcionalmente una etapa de lavado o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado; (4) una etapa de calcinación.

5 Resumen de la invención

La presente invención proporciona un proceso para mejorar la actividad catalítica de un aditivo ZSM-5 que comprende las etapas de tratar la zeolita ZSM-5 con un compuesto de fósforo para formar una zeolita tratada con fósforo y combinar la zeolita tratada con fósforo con caolín y un compuesto de fósforo. La zeolita tratada con fósforo se calcina a una temperatura inferior a 650 °C en ambiente de vapor, antes de combinar con caolín, como se define en la reivindicación 1. El aditivo ZSM-5, cuando se combina con catalizadores de craqueo, es particularmente útil para la producción de propileno mediante un proceso de craqueo catalítico fluidizado.

El ZSM-5 tratado con P, el caolín, la alúmina opcionalmente reactiva y un compuesto de alta densidad, se forman en una suspensión y la suspensión y el compuesto de fósforo se mezclan antes del secador por nebulización o se bombean en corrientes separadas a una mezcla estática adyacente al atomizador de un secador por nebulización. Por lo tanto, en el último caso, el compuesto de fósforo se inyecta en la suspensión de caolín mezclada con alto contenido de sólidos dispersos y la suspensión de inyección de fósforo se atomiza en gotas en un secador por nebulización, en donde el tiempo de contacto del compuesto de fósforo y la suspensión de ZSM-5/caolín en alúmina es inferior a los 30 segundos. El proceso proporciona microesferas que tienen una buena unión entre partículas de caolín y excelentes propiedades físicas y químicas. Además, las microesferas pueden contener al menos 25 % en peso de ZSM-5 y debido a la adición de alúmina no reactiva u otro material inorgánico no reactivo de alta densidad, tienen una alta resistencia al desgaste.

Descripción detallada de la invención

Los catalizadores de FCC son a menudo mezclas de microesferas que contienen un componente catalíticamente activo (microesferas que contienen zeolita Y) y aditivos (microesferas compuestas de caolín altamente calcinado con área superficial baja, con y sin zeolita, como ZSM-5). Durante el proceso de craqueo de fluidos, los componentes del catalizador se desgastan formando escamas. Si bien la formación de escamas generalmente se considera indeseable, la formación de partículas de menos de 2,6 micras (microescamas) se considera particularmente indeseable, ya que esto puede conducir a problemas operativos en algunas unidades de FCC, mientras que las escamas de menos de 2 micras pueden ser contribuyentes importantes para los problemas de opacidad por apilamiento. La formación de componentes activos y aditivos resistentes al desgaste es, por lo tanto, importante para reducir la formación de escamas. En consecuencia, es conveniente la adición de zeolitas activas, tales como zeolita Y o ZSM-5 en microesferas resistentes al desgaste que contienen caolín.

Se puede incorporar una zeolita catalítica activa tal como ZSM-5 en la suspensión de caolín mezclando con ella una suspensión acuosa del catalizador de zeolita. Aunque se prefiere la ZSM-5, se conocen otras zeolitas selectivas de forma, útiles para FCC y se caracterizan por un tamaño de poro intermedio (por ejemplo, un tamaño de poro de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 angstroms). Además de ZSM-5, también se puede usar ZSM-11. Los métodos para preparar los catalizadores de zeolita ZSM de poro intermedio se conocen bien en la técnica. Tanto la ZSM-5 de patrón orgánico como la amorfa son útiles en esta invención. Se ha encontrado que el ZSM-5 de patrón orgánico tratada de acuerdo con esta invención mejora el rendimiento de propileno. El catalizador ZSM-5 se prepara preferentemente en una suspensión acuosa que contiene de 10-40 % en peso de sólidos. Se proporciona suficiente ZSM-5 para producir una microesfera que contiene al menos 25 % en peso del componente catalítico activo. Se prefieren cantidades de al menos 30 % en peso.

De acuerdo con la invención, antes de la incorporación con una suspensión de caolín, la zeolita ZSM-5 se trata con un compuesto que contiene fósforo (ácido fosfórico o fosfato de amonio). Por ejemplo, 2 a 10 % en peso, preferentemente de 4 a 6 % en peso de P₂O₅ en el ZSM-5 se prepara mezclando el ZSM-5 con una solución de un compuesto de fósforo. La mezcla se seca por nebulización, seguida de una calcinación suave por debajo de 650 °C, en presencia de vapor. El ZSM-5 tratado con P se convierte en una suspensión acuosa de 30 a 45 % en peso, se pasa a través de un molino de medios hasta que el 90 % de las partículas son inferiores a 3 micras. El aditivo ZSM-5 resistente al desgaste se prepara mezclando la suspensión de ZSM-5 tratada con P con una suspensión de caolín hidratado que tiene un contenido de sólidos del 60-75 %, y preferiblemente, una mezcla de alúminas, que incluye alfa alúmina y boehmita dispersa. Esta mezcla en suspensión se puede secar por nebulización con la adición de ácido fosfórico o solución de fosfato de amonio (concentración de 20-30 % en peso) a través de un mezclador en línea justo antes de ingresar al secador por nebulización con un tiempo de contacto del ácido fosfórico y el caolín/P-ZSM-5 zeolita/alúminas de menos de 20 segundos. Igualmente, la suspensión que contiene caolín se puede mezclar completamente con la suspensión de ZSM-5, alúmina y compuestos de fósforo antes del secado por nebulización durante varios minutos o más. El aditivo ZSM-5 final tiene una composición típica de 25 a 50 % en peso de ZSM-5; 10-15 % en peso de P₂O₅; 12-25 % en peso de alúmina; 20-35 % en peso de caolín.

Antes de mezclar la suspensión de ZSM-5 tratada con P con la suspensión de caolín, se prefiere agregar la alúmina reactiva y otros componentes inorgánicos de alta densidad en la suspensión de P-ZSM-5. El componente de alta densidad puede caracterizarse como un componente inactivo y tener un área superficial BET baja y alta densidad. Típicamente, el componente inorgánico que se agrega a la suspensión catalítica tendrá un área superficial BET de menos de 50 m²/g y

una densidad mayor de 2,8 g/cc. Preferentemente, el componente no reactivo de alta densidad tendrá un área superficial BET menor que 25 m²/g y una densidad mayor que 3,0 g/cc. Con la máxima preferencia, el componente no reactivo de alta densidad tendrá un área superficial BET inferior a 25 m²/g y una densidad superior a 3,5 g/cc. Por densidad se entiende la densidad del sólido o el cristal del material sólido, excluyendo los poros que tienen un diámetro mayor de 20 angstroms.

5 Los ejemplos de componentes inactivos incluyen alfa-alúmina y óxidos inorgánicos o silicatos como zirconio, titanio, silicato de zirconio, mullita, carburos metálicos como carburo de silicio, nitruros metálicos como nitruro de silicio y otros materiales inorgánicos que tienen la baja área superficial deseada y alta densidad. Típicamente, estos materiales se pueden agregar en forma sólida a la suspensión que contiene P-ZSM-5. Los niveles del componente inactivo son tales que permitan proporcionar un nivel final de alúmina no reactiva u otro componente no reactivo en la microesfera en cantidades que varían de 3 a 25 % en peso, más típicamente de aproximadamente 4 a 10 % en peso.

También se añaden a las microesferas de la presente invención las especies reactivas de alúmina. Estas especies reactivas de alúmina se agregan a la suspensión P-ZSM-5 y se caracterizan por tener un área superficial (BET) total de más de 50 m²/g. Preferentemente, pueden usarse alúminas reactivas de áreas superficiales mucho más altas de aproximadamente 140 a 400 m²/g. Estas alúminas reactivas pueden incluir típicamente boehmita, incluida la boehmita dispersable (a veces denominada pseudoboehmita), gibbsita y otras alúminas de transición. Particularmente útil es una boehmita dispersable que forma partículas finas en ácido, como ácido fórmico o tensioactivos. Por lo tanto, la boehmita dispersable puede dispersarse primero en una solución acuosa de ácido o tensioactivos y luego agregarse a la suspensión de catalizador P-ZSM-5. Los niveles de la alúmina reactiva de alta área superficial que se pueden agregar incluyen niveles que proporcionarán de aproximadamente 2-20 % en peso de la alúmina reactiva en la microesfera final. Las cantidades típicas de alúmina reactiva estarán en el intervalo de 4 a 8 % en peso. El peso total de alúmina ya sea activa o inactiva, que se puede agregar y formar parte de la microesfera de esta invención puede variar de al menos 5 % en peso y típicamente variará de aproximadamente 8-25 % en peso. Un contenido total de alúmina, sin incluir la alúmina del caolín o la zeolita, es decir, la cantidad de alúmina añadida en forma de alúmina reactiva y no reactiva, en cantidades superiores al 10 %, se ha encontrado que es más útil, incluidas las cantidades de aproximadamente 12-20 % en peso.

El ácido fosfórico se agrega preferentemente a la suspensión mixta como una solución acuosa. Por lo tanto, la concentración de ácido fosfórico puede ser de 5 a 40 % en peso; Se prefieren concentraciones de 20 a 30 %. Se han alcanzado resultados satisfactorios mediante el uso de suficiente ácido fosfórico para producir productos que analizan 5-25 % de P₂O₅, expresado en una base de peso no volátil. Los productos de microesferas que contienen 10-15 % de P₂O₅ son típicos.

La calcinación puede llevarse a cabo en un horno de laboratorio de alta temperatura estándar. Alternativamente, la calcinación puede llevarse a cabo a gran escala en un horno rotativo u otro calcinador de escala comercial.

El material se calcina a temperaturas de aproximadamente 150 °C - 815 °C, prefiriéndose un intervalo de 150 °C - 680 °C. El tiempo a temperatura es importante solo en la medida en que se debe proporcionar tiempo suficiente para que toda la masa que se calcina alcance la temperatura de calcinación deseada. Por lo tanto, se puede lograr un calentamiento adecuado en tiempos relativamente cortos siempre que las muestras sean pequeñas.

Un catalizador de FCC (primario o aditivo) se agrega a un proceso de FCC como un polvo (20-200 micras) y generalmente se suspende en la alimentación y se impulsa hacia arriba en una zona de reacción. Una materia prima de hidrocarburos relativamente pesada, por ejemplo, un gasóleo, se mezcla con un catalizador para proporcionar una suspensión fluidizada y se craquea en un reactor alargado, o elevador, a temperaturas elevadas para proporcionar una mezcla de productos de hidrocarburos más ligeros. Los productos de reacción gaseosos y el catalizador gastado se descargan desde el tubo ascendente a un separador, por ejemplo, una unidad de ciclón, ubicada dentro de la sección superior de un recipiente de extracción cerrado o separador, con los productos de reacción transportados a una zona de recuperación del producto y el catalizador gastado que entra en un lecho de catalizador denso dentro de la sección inferior del separador. Después de separar los hidrocarburos arrastrados del catalizador gastado, el catalizador se transporta a una unidad regeneradora de catalizador. El catalizador fluidizable circula continuamente entre el elevador y el regenerador y sirve para transferir calor del último al primero, abasteciendo de esta manera las necesidades térmicas de la reacción de craqueo que es endotérmica.

El gas del receptor superior de la columna principal de la FCC se comprime y dirige para su posterior procesamiento y separación a gasolina y olefinas ligeras, y las olefinas de productos C₃ y C₄ se dirigen a una unidad petroquímica o a una unidad de alquilación para producir una gasolina de alto octanaje mediante la reacción de una isoparafina (generalmente isobutano) con una o más de las olefinas de bajo peso molecular (generalmente propileno y butileno). El etileno se recuperaría de manera similar y se procesaría en unidades petroquímicas adicionales.

Las condiciones de conversión de FCC incluyen una temperatura máxima de elevación de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 595 °C, preferentemente de aproximadamente 520 °C a aproximadamente 565 °C, y con la máxima preferencia de aproximadamente 530 °C a aproximadamente 550 °C; la relación en peso catalizador/petróleo de aproximadamente 3 a aproximadamente 12, preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 11, y con la máxima preferencia de aproximadamente 5 a aproximadamente 10; y tiempo de residencia del catalizador de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 segundos, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 segundos.

El catalizador ZSM-5 de esta invención se usa preferiblemente como un aditivo para los procesos de craqueo que emplean componentes convencionales de tamiz molecular de poro grande. Lo mismo se aplica para procesos que no sean procesos de craqueo. Cuando se usa como aditivo, el catalizador de esta invención típicamente está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 % en peso y 30 % en peso del inventario total de catalizador, y más típicamente en una cantidad entre aproximadamente 1 % en peso y 15 % en peso del total. Los catalizadores de craqueo son materiales de poros grandes que tienen aberturas de poros mayores de aproximadamente 7 Angstroms de diámetro efectivo. El tamiz molecular convencional de poro grande incluye zeolita X (Patente de Estados Unidos núm. 2.882.442); REX; zeolita Y (Patente de Estados Unidos núm. 3.130.007); Ultraestable Y (USY) (Patente de Estados Unidos núm. 3.449.070); Tierra rara intercambiada Y (REY) (Patente de Estados Unidos núm. 4.415.438); Tierra rara intercambiada USY (REUSY); Y desaluminado (DeAl Y) (Patentes de Estados Unidos núm. 3.442.792 y 4.331.694); Ultrahidrofóbico Y (UHPY) (Patente de Estados Unidos núm. 4.401.556); y/o zeolitas enriquecidas con silicio desaluminado, por ejemplo, LZ-210 (Patente de Estados Unidos núm. 3.972.983); zeolita Beta (patente de Estados Unidos núm. 3.308.069); zeolita L (Patentes de Estados Unidos núm. 3.216.789 y 4.701.315); y también se pueden usar zeolitas naturales tales como faujasita, mordenita y similares. Estos materiales pueden someterse a tratamientos convencionales, tales como impregnación o intercambio iónico con tierras raras para aumentar la estabilidad. En la práctica comercial corriente, la mayoría de los catalizadores de craqueo contienen estos tamices moleculares de poros grandes. El tamiz molecular preferido de los listados anteriormente es una zeolita Y, más preferentemente un REY, USY o REUSY. El catalizador NaphthaMax® de BASF Corp. es un catalizador de poros grandes particularmente adecuado. Los métodos para fabricar estas zeolitas son conocidos en la técnica.

Otros tamices moleculares cristalinos de poro grande incluyen silicatos y/o arcillas en columna; aluminofosfatos, por ejemplo, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$, VPI-5; silicoaluminofosfatos, por ejemplo, SAPO-5, SAPO-37, SAPO-40, MCM-9; y otros aluminofosfatos metálicos. El material cristalino mesoporoso para usarse como tamiz molecular incluye MCM-41 y MCM-48. Estos se describen de diversas maneras en las Patentes de los Estados Unidos núms. 4.310.440; 4.440.871; 4.554.143; 4.567.029; 4.666.875; 4.742.033; 4.880.611; 4.859.314; 4.791.083; 5.102.643; y 5.098.684.

El componente catalítico de tamiz molecular de poro grande también puede incluir fósforo o un compuesto de fósforo para cualquiera de las funciones generalmente atribuidas al mismo, tales como, por ejemplo, resistencia al desgaste, estabilidad, pasivación de metales y reducción de la producción de coque.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un aditivo ZSM-5 de una manera similar a como se describió en el Ejemplo 1 de la Patente de Estados Unidos num. 7.547.813 de BASF. El ZSM-5 que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 28 se suspendió con agua y se molió a un tamaño de partícula de 90 % <3 micras para obtener una suspensión de sólidos de -30 % en peso. El aditivo ZSM-5 se preparó mezclando una suspensión de caolín hidratado al 70 % en peso con 30 % en peso de suspensión de ZSM-5 y una mezcla de alúminas, incluyendo alúmina alfa y boehmita dispersa. Esta mezcla se secó luego por nebulización con la adición de ácido fosfórico (28 % en peso) a través de un mezclador en línea justo antes de entrar en el secador por nebulización. El tiempo de contacto del ácido fosfórico y la mezcla de caolín/zeolita ZSM-5/alúmina es típicamente menor de 20 segundos. El aditivo se calcinó luego a 677 °C durante 2 horas. El aditivo secado por nebulización y calcinado tenía una composición como se lista en la Tabla 1.

Ejemplo 1

El propósito de este ejemplo es ilustrar que la preparación del ZSM-5 tratado con P proporciona un aditivo ZSM-5 con mayor rendimiento de propileno para el proceso petroquímico de FCC.

5,5 % en peso P_2O_5 en ZSM-5 que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 28 se preparó mediante la mezcla de ZSM-5 con una solución acuosa de ácido fosfórico. La mezcla se secó luego por nebulización, seguida de una calcinación suave a 593 °C durante 40 minutos en presencia de vapor al 25 %. El ZSM-5 tratado con P se transformó en una suspensión acuosa al 30 % en peso, se pasó a través de un molino de medios hasta que el 90 % de las partículas fueran inferiores a 3 micras. El aditivo ZSM-5 se preparó mezclando el ZSM-5 tratado con P con caolín hidratado y una mezcla de alúminas, incluyendo alúmina alfa y boehmita dispersa. Esta mezcla en suspensión se secó por nebulización con la adición de 28 % en peso de ácido fosfórico a través de un mezclador en línea justo antes de ingresar al secador por nebulización con un tiempo de contacto del ácido fosfórico y la mezcla caolín/zeolita P-ZSM-5/alúmina en menos de 20 segundos. El aditivo se calcinó luego a 677 °C durante 2 horas. El aditivo ZSM-5 final tenía una composición (% en peso) que figura en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición del aditivo (% en peso)		
	Ejemplo comparativo (1) (% en peso)	Ejemplo (1) (% en peso)
ZSM-5,	40	40
P ₂ O ₅ total,	13,8	13,2
Al ₂ O ₃ reactivo	6,5	6,5
Alfa Al ₂ O ₃	8,5	8,5
Caolín hidratado	31,2	31,8

Ejemplo 2

La prueba catalítica de los aditivos ZSM-5 secados por nebulización descritos anteriormente se realizó en un reactor de craqueo de hidrocarburos de lecho fluidizado ACE™ mediante el uso de una alimentación de gasóleo. El catalizador estaba compuesto por 76,5 % en peso de catalizador base de FCC y 23,5 % en peso del aditivo ZSM-5. Tanto el catalizador base como el aditivo ZSM-5 se sometieron al vapor por separado a 816 °C durante 15 horas en vapor al 100 % antes de la prueba. Los resultados a una conversión constante del 70 % en peso se presentan en la Tabla 2 como % en peso. Los resultados indicaron que el tratamiento adicional con P del ZSM-5 mejora la actividad y el rendimiento de propileno para el aditivo con una composición similar.

Tabla 2

Datos catalíticos (% en peso) al 70% de conversión		
	Ejemplo comparativo (1) (% en peso)	Ejemplo (1) (% en peso)
Etileno	2,60	2,79
Propileno	13,5	14,2
Butenos	11,9	12,5
C₂-total	3,65	3,73
GLP	31,8	33,5
Gasolina	32,0	30,4
LCO	19,2	19,1
HCO	10,8	10,9
Coque	2,52	2,42
Catalizador/Petróleo	8,00	7,71

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un aditivo ZSM-5 de una manera similar a como se describió en el Ejemplo comparativo 1. El aditivo secado por nebulización y calcinado tenía una composición como se enumera en la Tabla 3.

Ejemplo 3

El propósito de este ejemplo es ilustrar que un patrón orgánico de cristales pequeños y una preparación de ZSM-5 tratada con P proporcionan un aditivo ZSM-5 con un mayor rendimiento de propileno para el proceso petroquímico de FCC.

Se preparó 4,7 % en peso de P₂O₅ en un patrón base de ZSM-5 de cristales pequeño que tenía una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ de 25 mezclando una solución acuosa de fosfato de amonio con el ZSM-5 que todavía tenía un patrón orgánico. La mezcla se secó luego por nebulización, seguida de calcinación. La calcinación incluyó el aumento de la temperatura ambiente a 350 °C en 1 hora. seguido de una hora en remojo a 350 °C, luego subir en rampa a 550 °C en una hora seguido de 2 horas en remojo a 550 °C. El ZSM-5 tratado con P se convirtió en una suspensión acuosa al 30 % en peso, se pasó a través de un molino de medios hasta que el 90 % era inferior a 3 micras. El aditivo ZSM-5 se preparó mezclando el ZSM-5 tratado con P con caolín hidratado y una mezcla de alúminas, incluyendo alúmina alfa y boehmita dispersa. Esta mezcla en suspensión se secó por nebulización con la adición de 28 % en peso de ácido fosfórico a través de un mezclador en línea justo antes de entrar en el secador por nebulización con un tiempo de contacto del ácido fosfórico y la mezcla caolín/zeolita P-ZSM-5/alúmina de menos de 20 segundos. El aditivo se calcinó luego a 677 °C durante 2 horas. El aditivo ZSM-5 final tenía una composición (% en peso) listada en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición del aditivo (% en peso)		
	Ejemplo comparativo (2) (% en peso)	Ejemplo (3) (% en peso)
ZSM-5,	40	40
P ₂ O ₅ total,	12,5	12,8
Al ₂ O ₃ reactivo	6,5	6,5
Alfa Al ₂ O ₃	8,5	8,5
Caolín hidratado	32,5	32,2

Ejemplo 4

La prueba catalítica de los aditivos ZSM-5 secados por nebulización descritos anteriormente se realizó en un reactor de craqueo de hidrocarburos de lecho fluidizado ACE TM mediante el uso de una alimentación de gasóleo. El catalizador estaba compuesto por 85 % en peso de catalizador base de FCC, 5 % en peso de aditivo ZSM-5 y 10 % de microesferas de caolín inerte. El catalizador base se desactivó con vapor durante 24 h. a 788 °C en 100 % de vapor y el aditivo ZSM-5 a 816 °C durante 15 horas en 100 % de vapor antes de la prueba. Los resultados indicaron que el tratamiento adicional con P de ZSM-5 mejora la actividad y el rendimiento de propileno para el aditivo con una composición similar.

Tabla 4

Datos catalíticos (% en peso) al 75% de conversión		
	Ejemplo comparativo (2) (% en peso)	Ejemplo (3) (% en peso)
Etileno	1,24	1,46
Propileno	11,8	13,1
Butenos	11,5	11,8
C₂-total	2,69	2,86
GLP	29,9	32,1
Gasolina	40,3	37,9
LCO	17,6	17,6
HCO	7,40	7,40
Coque	2,10	2,10
Catalizador/Petróleo	9,30	8,83

Ejemplo comparativo 3

ZSM-5 que tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 28 se suspendió con agua y se molió a un tamaño de partícula de 90 % <3 micras para obtener ~ 30 % en peso de la suspensión de sólidos. El aditivo ZSM-5 se preparó mezclando una suspensión de caolín hidratado al 70 % en peso con una suspensión de ZSM-5 al 30 % en peso y una mezcla de alúminas, incluyendo alúmina alfa y boehmita dispersa. Esta mezcla se mezcló completamente con ácido fosfórico (28 % en peso) antes del secado por nebulización. El tiempo de contacto del ácido fosfórico y el caolín/zeolita ZSM-5/alúmina varía de varios minutos a una hora, en dependencia de la eficiencia de la mezcla. El aditivo se calcinó luego a 677 °C durante 2 horas. El aditivo secado por nebulización y calcinado tenía una composición como se enumera en la Tabla 5.

Ejemplos 5A y 5B

El propósito de estos ejemplos es ilustrar que otra preparación de ZSM-5 tratada con P (con ácido fosfórico o fosfato de amonio) sin inyección de ácido fosfórico en línea proporciona un aditivo ZSM-5 con mayor rendimiento de propileno para el proceso petroquímico FCC.

Se prepararon soluciones de P₂O₅ al 4,8 y 4,4 % en peso en zeolita ZSM-5, que tenía una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 28, mezclando con una solución acuosa de ácido fosfórico o fosfato de amonio, respectivamente. La mezcla se secó luego por nebulización, seguido de una calcinación suave a 500 °C durante 2 horas, en presencia de 15 % de vapor. El ZSM-5 tratado con P se convirtió en una suspensión acuosa al 30 % en peso, se pasó a través de un molino de medios hasta que el 90 % es inferior a 3 micras. El aditivo ZSM-5 se preparó mezclando el ZSM-5 tratado con P con caolín hidratado y una mezcla de alúminas, incluyendo alúmina alfa y boehmita dispersa. Esta mezcla se mezcló completamente con ácido fosfórico (28 % en peso) antes del secado por nebulización. El tiempo de contacto del ácido fosfórico y la mezcla caolín/zeolita P-ZSM-5/alúminas varía de varios minutos a una hora, en dependencia de la eficiencia de la mezcla. El aditivo se calcinó luego a 677 °C durante 2 horas. El aditivo ZSM-5 final tenía una composición (% en peso) que figura en la Tabla 5.

Table 5

Composición del aditivo (% en peso)			
	Ejemplo comparativo (3) (% en peso)	Ejemplo (5A) (% en peso)	Ejemplo (5B) (% en peso)
ZSM-5,	40	40	40
P ₂ O ₅ total,	12,9	12,9	12,9
Al ₂ O ₃ reactivo	7,5	7,5	7,5
Alfa Al ₂ O ₃	7,5	7,5	7,5
Caolín hidratado	32,1	32,1	32,1

Ejemplo 6

La prueba catalítica de los aditivos ZSM-5 secados por nebulización descritos anteriormente se realizó en un reactor de craqueo de hidrocarburos de lecho fluidizado ACE TM mediante el uso de una alimentación de gasóleo. El catalizador estaba compuesto por 85 % en peso de catalizador base de FCC, 5 % en peso de aditivo ZSM-5 y 10 % de microesferas de caolín inerte. El catalizador base se desactivó con vapor durante 24 horas a 788 °C en 100 % de vapor y el aditivo ZSM-5 a 816 °C durante 15 horas en 100 % de vapor antes de la prueba. Los resultados a una conversión constante de 75 % en peso se presentan en la Tabla 6 como % en peso. Los resultados indicaron que el tratamiento adicional con P de ZSM-5 mejora la actividad y el rendimiento de propileno para el aditivo con una composición similar.

Tabla 6

Datos catalíticos (% en peso) al 75 % de conversión			
	Ejemplo comparativo (3) (% en peso)	Ejemplo (5A) (% en peso)	Ejemplo (5B) (% en peso)
Etileno	1,07	1,23	1,18
Propileno	10,5	11,5	11,1
Butenos	10,9	11,0	11,1
C₂-total	2,46	2,61	2,59
GLP	28,0	29,3	29,0
Gasolina	42,0	40,6	40,9
LCO	17,8	17,7	17,8
HCO	7,20	7,30	7,20
Coque	2,55	2,55	2,53
Catalizador/Petróleo	8,34	8,22	8,27

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un aditivo de catalizador resistente al desgaste, que comprende:
 - 5 tratar una zeolita de tamaño de poro intermedio con un compuesto que contiene fósforo para incorporar fósforo en la misma, calcinando la zeolita tratada con fósforo, a una temperatura inferior a 650 °C en presencia de vapor mezclando la zeolita tratada con fósforo calcinado con caolín y un compuesto que fósforo en forma líquida y formar la mezcla en microesferas que tienen un tamaño de aproximadamente 20 a 200 micras,
 - 10 en donde la zeolita tratada con fósforo calcinado se combina con el caolín como una mezcla de dos suspensiones acuosas y
 - en donde la mezcla de suspensiones acuosas de zeolita tratada con fósforo y caolín se inyectan con un compuesto de fósforo acuoso antes de secar por nebulización la mezcla inyectada en tales microesferas, y en donde el tiempo de contacto del compuesto de fósforo acuoso y la mezcla en suspensión es menor de 20 segundos.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la microesfera contiene al menos un 25 % en peso de tal zeolita.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde tal zeolita de poro intermedio es ZSM-5.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde tal microesfera contiene aproximadamente 10-15 % en peso de fósforo como P₂O₅.
- 25 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se agrega un componente de alta densidad a tal suspensión de caolín, teniendo dicho componente de alta densidad una densidad mayor de 2,8 g/cc.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde tal componente de alta densidad tiene un área superficial BET de menos de 50 m²/g.
- 30 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde se agrega una especie de alúmina reactiva a tal suspensión de caolín, dicha especie de alúmina reactiva que tiene un área superficial BET de más de 50 m²/g.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde tal alúmina reactiva tiene un área superficial BET de aproximadamente 140 a 400 m²/g,
- 35 el proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde tal especie de alúmina reactiva es una alúmina de transición,
- el proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde tal zeolita de poro intermedio es ZSM-5, y la microesfera tiene una composición que comprende de 25 a 50 % en peso de ZSM-5, de 10 a 15 % en peso de fósforo, como P₂O₅, 12 a 25 % en peso de alúmina y 20 a 35 % en peso de caolín.
- 40 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde tal compuesto que contiene fósforo en forma líquida es una solución acuosa de ácido fosfórico o fosfato de amonio.
- 45 10. Un aditivo catalizador formado por el proceso de acuerdo con la reivindicación 1.
11. El aditivo catalítico de acuerdo con la reivindicación 10 está en forma de una microesfera que tiene un tamaño de 20 a 200 micras, que comprende una zeolita de poro intermedio que ha sido tratada con un compuesto de fósforo para incorporar fósforo en la misma, tal microesfera contiene además fósforo disperso dentro de una matriz que comprende caolín, tal microesfera tiene un contenido de fósforo del 10 al 15 % en peso, como P₂O₅, y un contenido de caolín del 20 al 35 % en peso.
- 50 12. El aditivo catalítico de acuerdo con la reivindicación 11, que contiene además un componente no reactivo de alta densidad que tiene una densidad mayor que 2,8 g/cc, y un componente de alúmina reactiva que tiene un área superficial BET mayor que 50 m²/g,
- 55 el aditivo catalizador de acuerdo con la reivindicación 11, en donde tal zeolita de poro intermedio es ZSM-5,
- el aditivo catalizador de acuerdo con la reivindicación 11, en donde tal zeolita de poro intermedio está presente en cantidades de al menos 25 % en peso.