

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 937 658**

(51) Int. Cl.:

B01J 29/40 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2008 PCT/CN2008/001241**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2008 WO09000164**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2008 E 08772994 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2022 EP 2161077**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de un catalizador de craqueo catalítico**

(30) Prioridad:

27.06.2007 CN 200710118011

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2023

(73) Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
6A, Huixin Dong Street Chaoyang District Beijing 100029, CN y
RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC (50.0%)

(72) Inventor/es:

LONG, JUN;
LIU, YUJIAN;
TIAN, HUIPING;
ZHAO, LIUZHOU;
ZHU, YUXIA;
CHEN, ZHENYU;
XU, YUN y
FAN, JING

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 937 658 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

Procedimiento de preparación de un catalizador de craqueo catalítico

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador para craquear catalíticamente aceites de hidrocarburos.

10 **Técnicas anteriores**

Los catalizadores para la preparación de olefinas ligeras mediante craqueo catalítico o pirólisis con hidrocarburos de petróleo como materias primas comprenden tres tipos: el primer tipo son los catalizadores metálicos soportados con óxidos como sustratos, tales como los catalizadores divulgados en los documentos US3.541.179, US3.647.682, DD225.135 y SUI214.726, que usan SiO_2 , Al_2O_3 u otros óxidos como sustratos para soportar elementos metálicos de los grupos IIB, VB, VIIIB y VIIIB. Este tipo de catalizadores sólo son adecuados para la preparación de olefinas ligeras mediante el craqueo catalítico de materias primas ligeras (intervalo de ebullición <220°C). El segundo tipo son los catalizadores de óxido compuesto, tales como los catalizadores divulgados en los documentos US3.725.495 y US3.839.485, que usan ZrO_2 y/o HfO_2 como componentes principales y contienen alúmina activa, al menos un componente seleccionado de Cr_2O_3 , MnO y Fe_2O_3 , y al menos un componente seleccionado de óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, y el catalizador divulgado por el documento DD152.356, que usa SiO_2 Al_2O_3 amorfo como catalizador para craquear aceites de hidrocarburos para preparar olefinas ligeras. El tercer tipo de catalizadores son los catalizadores que contienen zeolitas, especialmente los que contienen zeolitas de estructura MFI (zeolita de alto contenido en sílice con anillo de cinco miembros). Este tipo de catalizadores puede usarse solo o como aditivo de craqueo catalítico.

El documento JP60-2224428 divulga un procedimiento para preparar $\text{C}_2 = \text{C}_4$ mediante craqueo catalítico de parafinas $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ a 600-750°C usando un catalizador que contiene zeolita ZSM-5 y Al_2O_3 .

30 El documento CN1205306C divulga un catalizador para preparar olefinas ligeras mediante craqueo de hidrocarburos de petróleo, catalizador que contiene el 0-70% en peso de arcilla, el 5-99% en peso de óxidos inorgánicos y el 1-50% en peso de zeolitas basándose en el peso del catalizador, en el que dicha zeolita es el 25-100% en peso de zeolita de estructura MFI y el 0-75% en peso de zeolita Y, caracterizado porque dicha zeolita de estructura MFI contiene fósforo y metal de transición M y tiene una fórmula química anhidra de $(0-0,3)\text{Na}_2\text{O}$ $(0,3-5)\text{Al}_2\text{O}_3$ $(1-10)\text{P}_2\text{O}_5$ $-(0,7-15)\text{M}_x\text{O}_y$ $(0-10)\text{RE}_2\text{O}_3$ $(70-98)\text{SiO}_2$ basándose en la masa del óxido, en la que M es uno o dos metales seleccionados de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Mn.

40 El documento CN1069016A divulga un procedimiento para preparar etileno mediante craqueo de hidrocarburos pesados de petróleo a 650-900°C usando un catalizador que contiene el 30-90% en peso de SiO_2 , el 20-70% en peso de Al_2O_3 , el 0,5-30% en peso de óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, y el 1-30% en peso de faujasita.

45 El documento CN1093101A divulga un catalizador de craqueo para producir olefinas ligeras, catalizador que consiste en el 0-70% de arcilla, el 5-99% de óxidos inorgánicos y el 1-50% de zeolitas (basándose en el peso del catalizador), en el que la zeolita es una mezcla del 0-25% en peso de REY o zeolita Y de alto contenido en sílice y el 75-100% en peso de zeolita de alto contenido en sílice con anillo de cinco miembros que contiene fósforo y tierras raras.

50 El documento CN1048428C divulga un catalizador para convertir hidrocarburos de petróleo en olefinas ligeras, catalizador que consiste en el 0-70% en peso de arcilla, el 5-90% en peso de óxidos inorgánicos y el 10-35% en peso de zeolitas, en el que la zeolita consiste en el 20-75% en peso de zeolita de alto contenido en sílice con anillo de cinco miembros que contiene fósforo y tierras raras, el 20-75% en peso de zeolita Y de alto contenido en sílice, y el 1-25% en peso de zeolita Y que contiene tierras raras.

55 El documento CN1222558A divulga un catalizador para preparar olefinas ligeras mediante pirólisis catalítica, catalizador que tiene la siguiente composición (basándose en el peso del catalizador): el 10-70% en peso de arcilla, el 5-85% en peso de óxidos inorgánicos y el 1-50% en peso de zeolitas, en el que la zeolita es el 0-25% en peso de zeolita Y y el 75-100% en peso de zeolita de alto contenido en sílice con anillo de cinco miembros que contiene fósforo y aluminio o magnesio o calcio, y dicha zeolita de alto contenido en sílice es del tipo ZSM-5, ZSM-8 o ZSM-11 que contiene el 2-8% de fósforo y el 0,3-3% de aluminio o magnesio o calcio (en cuanto a óxido) con una razón sílice/alúmina de 15-60.

65 El documento CN1069682C divulga un catalizador de arcilla intercalada con pilares para preparar etileno, propileno y buteno mediante pirólisis catalítica de aceites pesados, catalizador que consiste en el 30-75% en peso de arcilla intercalada con pilares reticulada con aluminio, el 10-40% en peso de aglutinantes de óxido inorgánico que contienen aluminio, silicio o circonio, el 0-30% en peso de zeolita de alto contenido en sílice con estructura de anillo de cinco miembros, el 0-10% en peso de un componente modificador seleccionado de magnesio, aluminio, fósforo,

estaño, polietilenglicol o su mezcla, y el 0-50% en peso de arcilla de la familia del caolín.

El documento CN1660967A divulga un catalizador para aumentar el rendimiento de etileno y propileno mediante pirólisis catalítica, catalizador que contiene el 7-70% en peso de arcilla, el 3-70% en peso de materiales mesoporosos de sílice-alúmina, el 5-80% en peso de óxidos inorgánicos, y el 5-60% en peso de zeolita de estructura MFI.

El documento CN1354224A divulga un catalizador de craqueo catalítico para producir gasolina rica en alcanos isoméricos, propileno e isobutano, catalizador que consiste en el 0-70% en peso de arcilla, el 5-90% en peso de óxidos inorgánicos, y el 1-50% en peso de zeolitas basándose en el peso del catalizador, en el que dicha zeolita es una mezcla de (1) el 20-75% de zeolita Y de alto contenido en sílice que tiene una razón sílice/alúmina de 5-15 y que contiene el 8-20% en peso de tierras raras en cuanto a RE_2O_3 y (2) el 20-75% de zeolita Y de alto contenido en sílice que tiene una razón sílice/alúmina de 16-50 y que contiene el 2-7% en peso de tierras raras en cuanto a RE_2O_3 y (3) el 1-50% de zeolita β o mordenita o zeolita ZRP basándose en el peso de la zeolita. Usando este catalizador, puede aumentarse el contenido de alcanos isoméricos en la gasolina, así como la producción de propileno e isobutano.

El documento CN1566267A divulga un procedimiento de pirólisis catalítica para preparar etileno y propileno, que comprende introducir una materia prima de hidrocarburo de petróleo precalentada en un reactor de tubería elevadora, poner en contacto la alimentación con un catalizador caliente que contiene una zeolita de alto contenido de sílice con anillo de cinco miembros, llevar a cabo la reacción en condiciones de pirólisis catalítica, separar los productos de reacción y el catalizador gastado. Los productos de reacción se transportan al sistema de separación subsiguiente para la separación de productos, y el catalizador gastado se devuelve al reactor después de haberse separado y regenerado para su recirculación, en el que dicha zeolita de alto contenido de sílice con anillo de cinco miembros contiene fósforo y metales de transición.

El documento CN1043520A divulga un catalizador de craqueo, cuyo sustrato contiene el 0-70% en peso de arcilla y el 5-99% en peso de óxidos inorgánicos, y el componente activo es una mezcla del 1-50% en peso de ZSM-5 y tamiz molecular de tipo Y. En el componente activo, ZSM-5 representa el 75-100% en peso y el tamiz molecular de tipo Y representa el 0-25% en peso.

El documento CN1508223A divulga un catalizador de hidrogenación en el que el sustrato contiene alúmina, el componente activo comprende molibdeno y/o W y Ni, el poro de un tamaño de 2-6 nm representa el 70-90% del volumen de poro total.

El contenido de macroporos en los catalizadores de la técnica anterior es bajo, por lo que estos catalizadores muestran una capacidad insuficiente para craquear aceites pesados cuando se usan en el craqueo catalítico de aceites pesados y proporcionan bajos rendimientos cuando se usan para preparar olefinas ligeras y propileno mediante craqueo catalítico.

40 Contenido de la invención

Uno de los problemas técnicos a resolver por la presente invención es proporcionar un catalizador para craquear catalíticamente aceites de hidrocarburos; el segundo problema técnico a resolver es proporcionar un procedimiento para preparar el catalizador anterior.

Esta invención proporciona un procedimiento para preparar un catalizador de craqueo catalítico tal como se define en las reivindicaciones.

50 Dado que se introduce un ampliador de poros en la preparación del catalizador de esta invención, aumenta el volumen de poro de los macroporos y, por tanto, se eleva la capacidad del catalizador para craquear aceites pesados, la tolerancia al coque y la resistencia al coque del sustrato, la tasa de utilización de los componentes activos y la razón de retención de la cristalinidad del tamiz molecular después de la desactivación. Cuando se introducen haluros metálicos durante la preparación, puede aumentarse la resistencia a la abrasión del catalizador.

55 El procedimiento de craqueo catalítico proporcionado por esta invención tiene una alta capacidad de craqueo de aceites pesados y cuando el catalizador preparado contiene tamiz molecular de estructura MFI, el rendimiento de propileno en el craqueo catalítico es alto. Por ejemplo, el catalizador preparado por la presente invención contiene el 20% en peso de un tamiz molecular y el 80% en peso de sustrato, en el que el tamiz molecular contiene el 10% en peso de zeolita REHY y el 90% en peso de zeolita ZRP. El sustrato contiene el 26% en peso de pseudoboehmita y

60 sol de alúmina, el 69% en peso de caolín, el 5% en peso de TiO_2 . En la preparación se usa sulfato de potasio como ampliador de poros, y su cantidad es el 7,4% del peso del sustrato. El volumen de poro del catalizador medido mediante el método BET es de 0,256 ml/g, y el índice de abrasión es del 2% en peso, mientras que el volumen de poro del catalizador preparado según un procedimiento anterior para preparar el catalizador de DCC que contiene la misma cantidad de tamiz molecular es de 0,185 ml/g y el índice de abrasión es del 2% en peso. Cuando se usa el 30% en m. de aceite residual + el 70% en m. de VGO como materia prima y se lleva a cabo la reacción de craqueo catalítico en las condiciones de una temperatura de 680°C, una razón en peso catalizador/aceite de 10, una razón en

5 masa agua/aceite de 0,8:1 y una velocidad espacial horaria en peso de 10 h⁻¹, el catalizador preparado mediante el procedimiento de esta invención presenta un rendimiento de propileno del 21,88% en peso, un rendimiento de coque del 1,09% en peso y un rendimiento de aceite pesado del 1,05% en peso, mientras que el catalizador preparado mediante un procedimiento de la técnica anterior presenta un rendimiento de propileno del 19,26% en peso, un rendimiento de coque del 1,28% en peso y un rendimiento de aceite pesado del 1,55% en peso.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 ilustra la distribución de poros del catalizador del ejemplo 1.

15 Modo específico para llevar a cabo la invención

15 Las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

20 15 El catalizador para craqueo catalítico de aceites de hidrocarburos según la presente invención contiene un sustrato que comprende alúmina y un tamiz molecular, caracterizado porque la distribución de poros de dicho catalizador es el 5-70%, preferiblemente el 5-60%, del volumen de poro está en los poros <2 nm, el 5-70%, preferiblemente el 10-60%, más preferiblemente el 15-50%, del volumen de poro está en los poros de 2-4 nm, el 0-10% de los poros de 4-6 nm, el 20-80%, preferiblemente el 25-70%, más preferiblemente el 30-60%, del volumen de poro está en los poros de 6-20 nm, y el 0-40% del volumen de poro está en los poros de 20-100 nm, basándose en el volumen de poro de poros que tienen un tamaño de no más de 100 nm.

25 El catalizador producido según la presente invención tiene una razón del volumen de poros de 6-20 nm con respecto a la de los poros de 2-4 nm que es de 0,5-4.

30 El volumen de los poros de 6-10 nm en el catalizador producido según la presente invención representa el 10-50%, preferiblemente el 15-40%.

35 30 El catalizador producido según la presente invención contiene el 60-95% en peso de un sustrato, el 5-40% en peso de un tamiz molecular, y dicho tamiz molecular contiene el 25-100% en peso de zeolita de estructura MFI, el 0-75% en peso de zeolita Y, y el 0-20% en peso de zeolita β . El contenido de alúmina en el sustrato procedente de alúmina y/o sus precursores es del 5-100% en peso, y el contenido de otros componentes del sustrato no supera el 95% en peso. El volumen de poro de dicho catalizador medido mediante el método BET es de 0,19-0,4 ml/g.

40 35 En el catalizador producido según la presente invención, dicho sustrato contiene uno o más tipos de alúmina derivados de alúmina o de sus precursores, y el contenido de alúmina es preferiblemente del 5-80% en peso. La alúmina y su precursor son preferiblemente uno o más de sol de alúmina, sol de fosfo-alúmina, diversas sales que contienen aluminio (tales como diversos aluminatos, y sulfato, nitrato, y haluros de aluminio), alúmina γ , alúmina η , alúmina θ y alúmina χ , alúmina hidratada con la estructura de pseudoboehmita, alúmina hidratada con la estructura de diaspora, alúmina hidratada con la estructura de gibbsita, y alúmina hidratada con la estructura de bayerita. Más preferiblemente, dicha alúmina y su precursor son pseudoboehmita o mezclas de pseudoboehmita con uno o más de alúmina y otros precursores de alúmina.

45 40 El catalizador producido según la presente invención también puede contener uno o más de arcilla y óxidos de elementos no alumínicos de los grupos IIIA y IVA. Dichos óxidos de elementos no alumínicos se derivan de uno o más de los óxidos de dichos elementos no alumínicos o sus precursores. Por ejemplo, la sílice y sus precursores pueden ser uno o más seleccionados de sol de sílice, vidrio soluble, silicatos, sol de sílice-alúmina, gel de sílice-alúmina y diversos compuestos de organo-silicio, preferiblemente vidrio soluble y/o sol de sílice. El contenido de arcilla y dichos óxidos no alumínicos no supera el 95% en peso basándose en el peso del sustrato, y el contenido de arcilla preferiblemente no supera el 60% en peso. Es preferible que la razón en peso del óxido no alumínico con respecto al sustrato de alúmina en el sustrato sea de 1: (0,3-1) calculada en óxido.

55 45 En el catalizador producido según la presente invención, dicha zeolita es una o más de zeolita de estructura MFI, zeolita Y y zeolita β . Dicha zeolita Y es preferiblemente una o más de zeolita Y que contiene fósforo y/o tierras raras, zeolita Y ultraestable, zeolita Y ultraestable que contiene fósforo y/o tierras raras, zeolita HY, y zeolita HY que contiene fósforo y/o tierras raras. Más preferiblemente, dicha zeolita es una o más de zeolita Y ultraestable, REY o REHY. Dicha zeolita de estructura MFI es una o más de las seleccionadas de zeolita ZSM-5, zeolita ZRP y sus modificaciones, tales como zeolita de estructura MFI modificada que contiene fósforo y metales de transición divulgada en el documento CN 1465527A, es decir, zeolita ZSM-5 modificada con fósforo y un metal seleccionado de Fe, Co y Ni, que tiene una fórmula química anhidra de (0-0,3)Na₂O (0,5-5)Al₂O₃ (1,3-10) P₂O₅ (0,7-15) M_xO_y, (70-97)SiO₂ calculada en la masa del óxido, donde x denota el número de átomos de M; y denota el número de átomos de O; y M es uno de Fe, Co y Ni.

65 55 En el catalizador producido según la presente invención, dicho sustrato contiene preferiblemente también componentes metálicos procedentes de haluros de metales de los grupos IIA, IB, IIB y IVB, y el contenido de dicho

componente metálico no supera el 15% en peso basándose en el peso del sustrato, siendo preferiblemente del 0,1-12% en peso, y más preferiblemente, siendo del 0,1-6% en peso. Dicho componente metálico es más preferiblemente uno o más de los metales de los grupos IVB y IIA, y lo más preferiblemente, es Ti y/o Mg. Si el sustrato contiene dichos componentes metálicos, se eleva la resistencia a la abrasión del catalizador.

- 5 El volumen de poro del catalizador preparado según la presente invención medido mediante el método volumétrico de adsorción de nitrógeno es de 0,19-0,4 ml/g, preferiblemente de 0,196-0,26 ml/g. Para el método volumétrico de adsorción de nitrógeno, véase el método analítico RIPP151-90 en "Yang Cuiding *et al*, Analytic Methods in Petroleum Chemical Industry" (métodos experimentales RIPP), Science press, 1990.
- 10 La figura 1 ilustra la distribución de poros del catalizador del ejemplo 1, que se mide mediante el método volumétrico de adsorción de nitrógeno. Tal como puede observarse a partir de la figura, hay un pico de adsorción distinto a 6-20 nm, lo que muestra que dicho catalizador comprende poros de 6-20 nm.
- 15 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, la razón en peso de dicho ampliador de poros con respecto al sustrato es preferiblemente de 0,1:100-15:100. Dicha sal de metales alcalinos es una o más de sales solubles de metales alcalinos K, Na o Li, y es una o más de boratos, fosfatos, sulfatos, nitratos, carbonatos o clorhidrato.
- 20 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicha técnica para mezclar y suspender el sustrato y el tamiz molecular es bien conocida por los expertos en la técnica. Es posible suspender el sustrato y el tamiz molecular por separado, y luego mezclar las dos suspensiones, o mezclar y suspender una parte del sustrato en la preparación del sustrato, y luego introducir el tamiz molecular y el sustrato restante y suspender, o introducir el sustrato en la suspensión de tamiz molecular y luego suspender. Dicho ampliador de poros se introduce en la suspensión antes del secado por pulverización. Es preferible que el ampliador de poros se introduzca en la suspensión que contiene sustrato. Después de introducir el ampliador de poros, se realiza suspensión para dispensar el ampliador de poros en la suspensión. La etapa de suspensión se lleva a cabo durante al menos 5 minutos, preferiblemente 10-90 minutos. La suspensión que contiene ampliador de poros se envejece en estado estático a una temperatura de 50-80°C durante un tiempo de 0,5-3 horas después de que se incorpore el ampliador de poros en la misma.
- 25 El ácido fosfórico puede introducirse en la etapa de mezclado en el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención.
- 30
- 35 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, pueden introducirse uno o más haluros metálicos de los grupos IIA, IB, IIB y IVB en la etapa de suspensión. Dicho haluro metálico se introduce preferiblemente después de introducir el ampliador de poros y antes del secado por pulverización. La cantidad de haluro metálico introducido no supera el 15% en peso, preferiblemente el 0,1-12% en peso, y más preferiblemente el 0,1-6% en peso basándose en el peso del sustrato. Dicho haluro metálico es preferiblemente uno o más de los haluros de metales de los grupos IVB y IIA, más preferiblemente uno o más de los haluros de Ti y/o Mg tales como $TiCl_4$, MgF_2 y $MgCl_2$. La introducción del haluro metálico puede mejorar la resistencia a la abrasión del catalizador preparado.
- 40
- 45 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, la cantidad de sustrato y tamiz molecular es preferiblemente tal que el catalizador finalmente obtenido contiene el 60-95% en peso de sustrato y el 5-40% en peso del/de los tamiz/tamices molecular(es).
- 50 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicha alúmina es preferiblemente una o más de alúmina γ , alúmina η , alúmina θ y alúmina χ . Dicho precursor de alúmina es preferiblemente sol de alúmina, sol de fosfo-alúmina, diversas sales que contienen aluminio (tales como diversos aluminatos, y sulfato, nitrato y haluro de aluminio), alúmina hidratada con la estructura de pseudoboehmita, alúmina hidratada con la estructura de diaspora, alúmina hidratada con la estructura de gibbsita, y alúmina hidratada con la estructura de bayerita. Más preferiblemente, dicho precursor de alúmina es pseudoboehmita o sus mezclas con uno o más seleccionados de sol de alúmina, sol de fósforo-alúmina, alúmina hidratada con la estructura de diaspora, alúmina hidratada con la estructura de gibbsita, y alúmina hidratada con la estructura de bayerita. Es preferible que dicha alúmina y/o su precursor sean pseudoboehmita o mezclas de pseudoboehmita con uno o más de alúmina u otros precursores de alúmina. Más preferiblemente, dicho sustrato contiene pseudoboehmita y sol de alúmina. El contenido de pseudo-boehmita en el sustrato es preferiblemente del 5-95% en peso calculado en óxido, basándose en el peso del sustrato.
- 55
- 60 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicho sustrato también puede contener los sustratos comúnmente usados en otros catalizadores de craqueo catalítico, tales como uno o más de sustratos de óxido inorgánico no alumínico y arcilla. Dicho sustrato de óxido inorgánico no alumínico es preferiblemente uno o más de los óxidos de elementos de los grupos IIIA y IVA y sus precursores y, más preferiblemente, es uno o más de óxidos de silicio, boro, estaño, plomo, galio e indio y sus precursores de óxido. Preferiblemente, las cantidades de los diversos componentes son tales que, el contenido de alúmina y/o su

5 precursor es del 5-100% en peso calculado en alúmina; el contenido del óxido inorgánico no aluminico no supera el 95% en peso calculado en óxido; y el contenido de arcilla no supera el 95% en peso, basándose en el peso del sustrato. Más preferiblemente, el contenido de alúmina y/o sus precursores es del 5-80% en peso y el contenido de arcilla no supera el 60% en peso.

10 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicho óxido de silicio y sus precursores son uno o más de gel de sílice, sol de sílice, hidrosol de sílice, vidrio soluble, silicatos, compuestos de organo-silicio, sol de sílice-alúmina y gel de sílice-alúmina.

15 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicha arcilla es una o más de las arcillas usadas habitualmente para catalizadores de craqueo, tales como una o más de caolín, halloysita, montmorillonita, diatomita, endellita, esteatita, rectorita, sepiolita, atapulgita, hidrotalcita y bentonita.

20 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicho tamiz molecular es uno o más seleccionados de tamiz molecular comúnmente usado para el craqueo catalítico, una zeolita de estructura MFI o mezclas de la zeolita de estructura MFI con uno o más seleccionados de tamiz molecular de tipo Y y zeolita β .

25 En el procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención, dicho secado por pulverización se conoce en la técnica y no hay ningún requisito especial para ello. Por ejemplo, la temperatura del gas de cola en el secado por pulverización es de 100-300°C.

30 El procedimiento de preparación del catalizador según la presente invención también puede comprender las etapas de calcinación, lavado y secado. Dichos métodos de calcinación, lavado y secado se conocen en la técnica y no existe ningún requisito especial para ellos. Por ejemplo, la temperatura de calcinación es de 300-700°C; la temperatura de secado es de 100-300°C; y el catalizador se lava con agua desionizada hasta que el contenido de óxido de sodio en el catalizador no supere el 0,5% en peso.

35 Los catalizadores de craqueo con sustratos macroporosos pueden prepararse mediante el procedimiento de preparación de catalizadores de esta invención. El catalizador producido según la presente invención puede usarse como aditivo o catalizador en el craqueo catalítico de aceites de hidrocarburos, y es especialmente adecuado para el craqueo catalítico de aceites pesados. Dichos aceites de hidrocarburos incluyen, por ejemplo, gasóleo atmosférico, gasóleo de vacío, aceite residual atmosférico y aceite residual de vacío.

40 La presente invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos, pero no pretende limitarse a ellos.

45 En los ejemplos y ejemplos comparativos, la zeolita ZRP, la zeolita REHY y la zeolita β son todos productos de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co., en los que la zeolita ZRP tiene una razón en moles $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 y contiene el 2,0% en peso de RE_2O_3 y el 4,0% en peso de P_2O_5 . Para la determinación del índice de abrasión y del volumen de poro, se hace referencia a los métodos RIPP29-90 y REPP151-90 en "Yang Guiding *et al*, Analytic Methods in Petroleum Chemical Industry" (método experimental RIPP), Science press, 1990".

Ejemplo 1

50 Se mezclaron 20 kg de agua descationizada con 11,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso). Se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descationizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendieron durante 5 min, y luego se añadieron con 1,75 kg de borato de potasio (analíticamente puro), suspendiéndose la mezcla durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente, y luego se dejó reposar la suspensión mezclada a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH en 2-4 (ajustado con ácido clorhídrico). Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 32,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 2,0 kg de zeolita REHY y 9,0 kg de zeolita ZRP). Se añadieron 2 kg de TiCl_4 y se agitó la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión resultante y se lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador A después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 2

55 Se mezclaron 20 kg de agua descationizada con 11,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso). Se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descationizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendieron durante 5 min y luego se añadieron 3 kg de sulfato de potasio (con una pureza industrial del 98% en peso), suspendiéndose la mezcla durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente, y luego se dejó reposar la suspensión mezclada a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a

2-4 (ajustado con ácido clorhídrico). Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 32,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 1,0 kg de zeolita REHY, 8,5 kg en peso de zeolita ZRP y 0,5 kg de zeolita β). Se añadieron 5 kg de TiCl_4 y se agitó la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión resultante y se lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador B después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 3

10 Se mezclaron 20 kg de agua descacionizada con 11,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso). Se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descacionizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendieron durante 5 min, y luego se añadieron con 15,0 kg de vidrio soluble (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de SiO_2 del 19,9% en peso). Se suspendió la mezcla durante 15 min y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico, se añadieron 3 kg de sulfato de potasio y se suspendieron durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente y, luego se dejó reposar la mezcla a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a 2-4. Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 32,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 1,0 kg de zeolita REHY, 8,5 kg en peso de zeolita ZRP y 0,5 kg de zeolita β). Se añadieron 5 kg de TiCl_4 y se agitó la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión y se moldeó, y se lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador C después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

25 Ejemplo 4

Se mezclaron 20 kg de agua descacionizada con 11,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso). Se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descacionizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendieron durante 5 min, y luego se añadieron 1,75 kg de ácido bórico (analíticamente puro), suspendiéndose la mezcla durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente, y luego se dejó reposar la suspensión mezclada a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a 2-4 (ajustado con ácido clorhídrico). Luego se redujo la temperatura hasta 60°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 32,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 2,0 kg de zeolita REHY y 9,0 kg de zeolita ZRP). Se secó por pulverización la suspensión resultante y se lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador D después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

40 Ejemplo 5

Se mezclaron 20 kg de agua descacionizada con 9,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso). Se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descacionizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendieron durante 5 min, y luego se añadieron con 4,01 kg de borato de potasio (analíticamente puro). Se suspendió la mezcla durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente y, luego se dejó reposar la mezcla a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a 2-4. Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 18,7 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 1,0 kg de zeolita REHY y 5,2 kg en peso de zeolita ZRP). Se añadieron 4 kg de TiCl_4 y se agitó la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión y se moldeó, y se lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador E después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

55 Ejemplo 6

Se mezclaron 20 kg de agua descacionizada con 14,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso) y se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descacionizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendió la mezcla durante 5 min. Luego se añadieron 1,6 kg de sulfato de potasio (con una pureza industrial del 98%) y se suspendió la mezcla durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente y, luego se dejó reposar la mezcla a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a 2-4. Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se

añadieron 45,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 1,5 kg de zeolita REHY, 11,3 kg de zeolita ZRP y 1 kg de zeolita β). Se añadieron 3 kg de $TiCl_4$ y se agitó la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión y se moldeó y lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador F después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

5 Ejemplo 7
 Se mezclaron 20 kg de agua descationizada con 14,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso) y se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descationizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendió la mezcla durante 5 min. Luego se añadieron 2,6 kg de sulfato de potasio (con una pureza industrial del 98%) y se suspendió la mezcla durante 15 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente y, luego se dejó reposar la mezcla a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a 2-4. Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 15,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 22,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 0,5 kg de zeolita REHY, 6,3 kg de zeolita ZRP y 1,5 kg de zeolita β). Se añadieron 3 kg de $TiCl_4$ y se agitó la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión y se moldeó y lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador G después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

20 Ejemplo comparativo 1

25 Se preparó un catalizador según el procedimiento para preparar el catalizador industrial de DCC (el procedimiento en el documento CN1048428C).
 Se mezclaron 92,6 kg de agua descationizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co, con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendió la mezcla. Luego se añadieron 15,9 kg de pseudoboehmita y se ajustó el valor de pH de la mezcla a 3 con ácido clorhídrico, agitándose la mezcla uniformemente. Luego se dejó reposar la mezcla a 65°C para su envejecimiento durante 1 h, y se mantuvo su valor de pH a 2-4. Se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina. Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 32,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 1,0 kg en peso de zeolita REHY y 9,0 kg en peso de zeolita ZRP). Se suspendió la mezcla, se secó por pulverización, se moldeó y se lavó para retirar iones de Na libres, dando el catalizador comparativo DB-1 después de secarse. La distribución de poros se muestra en la tabla 1.

35 Ejemplo comparativo 2

40 Se mezclaron 20 kg de agua descationizada con 11,9 kg de pseudoboehmita (producto industrial de la planta de aluminio de Shandong con un contenido de sólidos del 63% en peso) y se suspendió la mezcla y se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico. Se mezclaron 72,6 kg de agua descationizada con 38,7 kg de halloysita (producto industrial de Suzhou Porcelain Clay Co. con un contenido de sólidos del 72,3% en peso) y se suspendió la mezcla durante 5 min. Se mezclaron las dos suspensiones anteriores y se agitaron uniformemente, y se dejaron en reposo a 65°C durante 1,5 h para su envejecimiento, manteniéndose el valor de pH a 2-4. Luego se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadieron 13,5 kg de sol de alúmina (producto de Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co. con un contenido de Al_2O_3 del 21,7% en peso). Se agitó la mezcla durante 40 min y se añadieron 32,1 kg de suspensión de tamiz molecular (que contenía 1,0 kg en peso de zeolita REHY, 8,5 kg en peso de zeolita ZRP y 0,5 kg de zeolita β). Se añadieron 5 kg de $TiCl_4$ y se suspendió la mezcla uniformemente. Se secó por pulverización la suspensión resultante y se moldeó, y se lavó para retirar iones de Na libres, obteniéndose la muestra de catalizador DB-2 después de secarse.

50 Los índices de abrasión, los volúmenes de poros y la cristalinidad de los catalizadores A-G y DB-1, DB-2 se muestran en la tabla 2.

55 Ejemplos 8-9

60 Se evaluaron las muestras de catalizador A-B en un pequeño aparato de lecho fluidizado fijo con el 30% en m. de aceite residual + el 70% en m. de aceite parafínico (sus propiedades se muestran en la tabla 3) como materia prima a una temperatura de reacción de 680°C, una razón en peso catalizador/aceite de 10, una razón en masa agua/aceite de 0,8:1 y una velocidad espacial horaria en peso de 10 h^{-1} . Se trató previamente el catalizador con vapor al 100% a 800°C durante 17 h y la carga del catalizador fue de 180 g. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

65 Ejemplo comparativo 3

65 Se evaluó el catalizador DB-1 según el método del ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la

tabla 4.

Tabla 1

Ejemplo n.º	1	2	3	4	5	6	7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Catalizador n.º	A	B	C	D	E	F	G	DB-1	DB-2
<2 nm	21	20	23	21	13	35	15	22	18
2-4 nm	17	20	16	25	10	35	37	70	74
4-6 nm	5	3	3	2	1	7	1	3	2
6-20 nm	47	42	52	45	75	20	20	4,5	5
6-10 nm	25	22	27	20	15	15	16	3	3
20-100 nm	10	15	6	7	1	3	27	0,5	1
6-20 nm/2-4 nm	2,76	2,10	3,25	1,80	7,50	0,57	0,54	0,064	0,068

Tabla 2

Ejemplo n.º	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	1	2	3	4	5	6	7
Catalizador n.º	DB-1	DB-2	A	B	C	D	E	F	G
Al, %	2,0	1,0	1,5	2,0	1,9	2,9	1,0	1,9	2,7
V _{BET} , ml/g	0,185	0,190	0,238	0,256	0,247	0,240	0,236	0,241	0,257
ACR, % (estructura cristalina del catalizador recién preparado)	15,6	15,4	16,6	16,3	16,4	16,1	16,6	16,2	15,3
ACR, % (800°C/17 h desactivado)	11,4	11,2	13,8	13,3	13,5	13,4	13,2	13,5	11,9

Tabla 3

Densidad (20°C), g/cm ³	0,9006	
Viscosidad cinemática (100°C), mm ² /s	11,0	
Residuo de carbono Conradson, % en peso	3,14	
Composición elemental, % en peso	C	85,7
	H	12,8
	N	0,38
	S	0,77
Composición de familia (especies de hidrocarburos), % en peso	HC saturados	57,5
	Aromáticos	24,5
	Goma	16,9
	Asfalteno	1,1
Contenido en metales, ppm	Ni	5,0
	V	0,8
Intervalo de ebullición, °C	IBP	-
	5%	217
	40%	396
	70%	456
Factor de caracterización	12,0	

Tabla 4

Ejemplo n.º	Ejemplo comparativo 3	8	9
Catalizador n.º	DB-1	A	B
Gas seco, % en peso	3,86	4,41	4,07
Hidrógeno, % en peso	0,06	0,08	0,05
Metano, % en peso	0,42	0,46	0,40
Etano, % en peso	0,31	0,33	0,28
Etileno, % en peso	3,06	3,54	3,59
GLP, % en peso	43,67	45,24	48,34
Propano, % en peso	2,04	2,22	2,10
Propileno, % en peso	19,26	21,08	21,88
n-Butano, % en peso	1,19	1,15	1,23
Iso-butano, % en peso	5,55	5,34	5,45
Buteno-1, % en peso	2,74	2,76	3,07
Iso-buteno, % en peso	6,45	6,5	7,40
cis-buteno-2, % en peso	2,71	2,57	3,06
trans-buteno-2, % en peso	3,74	3,62	4,15
Gasolina, % en peso	43,34	40,55	40,36
Carburante diésel, % en peso	6,29	7,1	5,21
Aceite pesado, % en peso	1,55	1,41	1,05
Coque, % en peso	1,28	1,27	1,09
Conversión, % en peso	92,14	91,47	93,74

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un catalizador para craquear catalíticamente aceites de hidrocarburos, catalizador que contiene un sustrato que comprende alúmina y tamiz/tamices molecular(es), caracterizado porque,
- 5 la distribución de poros de dicho catalizador es el 5-70% del volumen de poro está en los poros <2 nm, el 5-70% del volumen de poro está en los poros de 2-4 nm, el 0-10% del volumen de poro está en los poros de 4-6 nm, el 20-80% del volumen de poro está en los poros de 6-20 nm, y el 0-40% del volumen de poro está en los poros de 20-100 nm, basándose en el volumen de poro de poros que tienen un tamaño de no más de 100 nm, el volumen de poro del catalizador se mide mediante el método volumétrico de adsorción de nitrógeno según el método RIPP151-90,
- 10 dicho catalizador contiene el 60-95% en peso de un sustrato, el 5-40% en peso de tamiz/tamices molecular(es), y dicho(s) tamiz/tamices molecular(es) contiene(n) el 25-100% en peso de zeolita de estructura MFI, el 0-75% en peso de zeolita Y, y el 0-20% en peso de zeolita β ,
- 15 procedimiento que comprende las etapas de:
- 20 mezclar el sustrato que comprende alúmina con uno o más tamices moleculares,
- suspender y
- 25 secar la mezcla por pulverización,
- caracterizado porque:
- 30 se introduce un ampliador de poros en la etapa de mezclado y dicho ampliador de poros es uno o más de los seleccionados de ácido bórico y sales de metales alcalinos, siendo la razón en peso del ampliador de poros con respecto al sustrato de 0,1:100-15:100 basándose en el peso del sustrato,
- 35 después de introducir el ampliador de poros, se realiza una suspensión durante al menos 5 minutos para dispensar el ampliador de poros en la suspensión y la suspensión que contiene el ampliador de poros se envejece en un estado estático a una temperatura de 50°C a 80°C durante de 0,5 h a 3 h después de que se incorpore el ampliador de poros en la misma, y
- 40 la sal de metales alcalinos es una o más de las sales solubles de K, Na o litio, y en la que la sal soluble de metales alcalinos es una o más de boratos, fosfatos, sulfatos, nitratos, carbonatos y clorhidratos.
- 45 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sustrato contiene pseudoboehmita y sol de alúmina.
- 45 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno o más haluros de metales de los grupos IIA, IB, IIB y IVB se introducen en dicha etapa de mezclado del sustrato y el/los tamiz/tamices molecular(es), y la cantidad de dicho haluro metálico introducido no supera el 15% en peso basándose en el peso del sustrato, en el que el haluro metálico es preferiblemente uno o más haluros de metales de los grupos IVB y IIA, lo más preferiblemente un haluro de Ti y/o Mg.
- 50 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fosfórico también se introduce en la etapa de mezclado.