



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 687**

(51) Int. Cl.:

B01J 29/08 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C10G 11/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02728633 .5**

(86) Fecha de presentación : **28.03.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1377375**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2004**

(54) Título: **Zeolita recubierta de alúmina de bayerita y catalizador de fraccionamiento que contiene la misma.**

(30) Prioridad: **13.04.2001 US 833604**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **W. R. Grace & Co.-Conn**
7500 Grace Drive
Columbia, Maryland 21044, US

(72) Inventor/es: **Cheng, Wu-Cheng;**
Zhao, Xinjin y
Deitz, Philip, Stephen

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Zeolita recubierta de alúmina de bayerita y catalizador de fraccionamiento que contiene la misma.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a los catalizadores de fraccionamiento catalítico de fluidos que comprenden partículas de zeolita revestidas de alúmina de bayerita, y a los procesos de FCF que utilizan el catalizador en cuestión.

10 **Antecedentes de la invención**

El fraccionamiento catalítico es un proceso de refino del petróleo que se aplica comercialmente a muy grande escala. Una gran mayoría de la producción de gasolina de refinerías de los Estados Unidos se produce usando el proceso de fraccionamiento catalítico de fluidos (FCF). En el proceso de fraccionamiento catalítico, las fracciones de hidrocarburos pesados se convierten en productos más ligeros mediante reacciones que tienen lugar a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador, en que la mayor parte de la conversión o fraccionamiento ocurre en la fase de vapor. Con ello el material de partida se convierte en gasolina, destinado y otros productos de fraccionamiento, así como en productos gaseosos de fraccionamiento más ligeros con cuatro o menos átomos de carbono por molécula. El gas consiste en parte en olefinas y en parte en hidrocarburos saturados.

Los catalizadores para fraccionamiento usados en los procesos de FCF son polvos porosos finos compuestos por óxidos de sílice y aluminio. Otros elementos pueden estar presentes en cantidades muy pequeñas. Se cree que los sitios de ácidos de Bronsted o Lewis asociados con el aluminio inician y aceleran las reacciones de carburación que originan la reducción del tamaño molecular de los aceites del petróleo en las condiciones del reactor de FCF. Cuando se mezcla con gas, el polvo alcanza un estado similar a un fluido que permite su circulación a través de las diversas zonas del proceso de FCF.

Durante las reacciones del fraccionamiento, algún material pesado, conocido como cok, se deposita sobre el catalizador. Esto reduce la actividad del catalizador. Tras la eliminación de los hidrocarburos ocluidos del catalizador de fraccionamiento gastados, se consigue la regeneración quemando el cok para restaurar la actividad del catalizador. Las tres zonas características del proceso del FCF se componen de: un paso de fraccionamiento en el que los hidrocarburos se convierten en productos más ligeros, un paso de separación para eliminar los hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador, y un paso de regeneración para quemar el cok del catalizador. El catalizador regenerado se reutiliza después en el paso de fraccionamiento.

Se han hecho diversos intentos para mejorar el rendimiento de los catalizadores de FCF. Estos catalizadores se han formado a base de mezclas de zeolitas con un material matriz activo, tal como diversas formas de alúmina, o han sido recubiertos. Por ejemplo, la solicitud JP SHO 58-112.051 dejada abierta describe la formación de una zeolita, que se ha revestido de un óxido metálico antes de su incorporación a la composición del catalizador. La zeolita se dispersa en una solución acuosa ácida de la sal metálica y después se trata con agua amoniacal para elevar el pH hasta 9 aproximadamente haciendo que el metal se deposite como el hidróxido sobre la superficie de las partículas. El recubrimiento resultante es una alúmina relativamente amorfa.

En la patente US 4.332.699 se colocó una alúmina pseudo boehmita sobre la superficie de partículas de zeolita mediante un proceso con bajo pH. Se ha considerado que la cristalinidad de la zeolita es susceptible de dañarse al someterla a condiciones de un pH muy alto. Así, los procesos de precipitación se han hecho con valores del pH controlados de 7-9, más normalmente 7-8. En estas condiciones los recubrimientos de la alúmina son de estructura de boehmita o pseudo boehmita.

Los catalizadores de FCF se han formado también a partir de zeolitas que se aumentan con materiales activos de matriz de alúminas. Por ejemplo, la patente US 5.168.086 describe la mezcla de partículas de alúmina de bayerita/eta en la matriz del catalizador de fragmentación para mejorar su tolerancia a los productos que contienen níquel. La zeolita se mezcla con la alúmina junto con otros componentes de matriz convencionales y después se calcina para formar las partículas de catalizador.

En el fraccionamiento existe el deseo de optimizar la producción. La escala del fraccionamiento es tal que incluso cuando parece haber sólo una modesta mejora puede existir un gran efecto sobre el rendimiento de una refinería. Ha habido un deseo de producir a medida catalizadores para alcanzar objetivos concretos de refino (por ej., maximizando la producción de ciertos tipos de moléculas). Por ejemplo, los refinadores desean a menudo aumentar o maximizar su producción de petróleo de ciclo ligero (PCL). También han de desear aumentar la cantidad de "fondos" no fraccionados, especialmente cuando el material es pesado, tal como residuos. Cuando las refinerías desean alcanzar estos diversos objetivos, también quieren evitar o minimizar la producción de cok e hidrógeno del proceso de FCF.

Los catalizadores de fraccionamiento deben poder romper la gama de componentes de un producto de entrada para alcanzar la producción deseada. En ese contexto, el catalizador en sí puede contener diversos componentes que van de las zeolitas, los materiales activos de matriz (por ej., la alúmina) y los materiales de matriz relativamente inactivos (por ej., arcilla) a ligantes (por ej., soles). Los catalizadores de fraccionamiento, especialmente para procesos de FCF, están necesariamente limitados en cuanto al tamaño de sus partículas en virtud del hecho que las partículas de catalizador

deben ser debidamente fluidizables en el proceso. Una limitación adicional es que el catalizador debe ser resistente a la trituración. La exigencia de la resistencia a la atribución significa en general que en la partícula del catalizador debe estar presente una cantidad importante de arcilla y de ligante. Así, en la partícula del catalizador sólo hay un espacio limitado para aquellos componentes que son responsables para la mayor parte de la función de fraccionamiento (esto es, matriz zeolita/activa).

Aunque los modernos catalizadores de fraccionamiento han hecho pasos importantes para mejorar el rendimiento del catalizador, existe todavía la necesidad de proporcionar catalizadores que puedan presentar un fraccionamiento mejorado de materiales de fondos pesados o residuos sin aumentar el contenido de alúmina del catalizador. Además, existe la necesidad de proporcionar un catalizador de FCF que reduzca a un mínimo la formación de cok/hidrógeno a un nivel dado de rendimiento de fraccionamiento de fondos.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación del producto del ejemplo 1 obtenida con un microscopio electrónico de transmisión (MET) que muestra una parte de la partícula de zeolita (parte oscura izquierda del dibujo) con alúmina de bayerita dispuesta sobre ella. La escala de la figura es: 1 cm representa 50 nm.

La figura 2 es una segunda representación del producto del ejemplo 1 obtenida por una técnica con MET que muestra una parte de una partícula de zeolita (parte oscura izquierda del dibujo) con alúmina de bayerita dispuesta sobre ella. La escala de la figura es: 1 cm representa 20 nm.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para formar partículas de alúmina de bayerita recubiertas de zeolita, tal como se define en la reivindicación 1.

La presente invención se refiere asimismo a un producto particulado de zeolita de bayerita recubierta de alúmina obtenible por este procedimiento, así como a los catalizadores de fraccionamiento de hidrocarburos que contienen la zeolita de bayerita recubierta de alúmina y a los procesos de FCF que utilizan dichos catalizadores.

La presente invención se dirige además a las composiciones de catalizadores de FCF que comprenden la zeolita recubierta de alúmina en cuestión dispersa en una matriz de del tipo sílice o alúmina. Más concretamente, la presente composición de los catalizadores de FCF comprende finos particulados de zeolita de bayerita cubierta de alúmina, opcionalmente materiales adicionales de matriz activos, junto con arcillas y ligantes convencionales.

Finalmente, la presente invención se refiere a procesos de FCF que utilizan la citada zeolita de bayerita cubierta de alúmina que contiene la composición de catalizador. El presente proceso de FCF es un proceso de fraccionamiento de hidrocarburos perfeccionado que minimiza la formación de cok y/o maximiza el fraccionamiento de materiales pesados de "fondos" para dar lugar a mayores rendimientos de los productos seseados.

Descripción detallada

Como se ha indicado antes, la presente invención se refiere a partículas concretas de zeolita recubiertas de alúmina de bayerita, al proceso de formación de dichas partículas, a la formación de catalizadores de fraccionamiento de hidrocarburos utilizando la citada zeolita recubierta de alúmina de bayerita como componente principal, y a procesos de fraccionamiento catalítico de hidrocarburos que emplean dicho catalizador.

Se ha reconocido que se pueden agregar alúminas de variada morfología a los catalizadores de fraccionamiento catalítico para mejorar la estabilidad de los mismos y ayudar a la selectividad de cok/gas seco. La boehmita y la pseudo boehmita se han incorporado a los catalizadores como partículas separadas o como recubrimiento en el tamiz molecular de la zeolita del catalizador. Por ejemplo, las patentes US n°s 4.010.116 y 4.332.699 describen catalizadores que contienen pseudo boehmita y la patente canadiense n° 1.117.511 describe un catalizador de FCF que contiene boehmita libre en la composición del catalizador.

Los catalizadores de fraccionamiento fluidos (CFF) son bien conocidos en la industria del petróleo para formar gasolinas y materiales de petróleo ligeros, así como productos de hidrocarburos C₁-C₄ a base de los yacimientos de petróleo. Los catalizadores consisten normalmente en una gama de partículas esféricas extremadamente pequeñas. Los tipos comerciales tienen normalmente unos tamaños medios de partículas que van de unas 25 a 100 micras, preferentemente de unas 50 a 75 micras. Los catalizadores de fraccionamiento están formados por cierto número de componentes, cada uno de los cuales se diseña para realzar el rendimiento global del catalizador. Algunos de los componentes influyen en la actividad y la selectividad, mientras que otros afectan a las propiedades de integridad y retención de las partículas del catalizador. Los catalizadores de FCF están compuestos generalmente de zeolita, matriz activa, arcilla y ligantes, con todos los componentes incorporados en una misma partícula o bien están compuestos por mezclas de partículas individuales que tienen diferentes funciones.

La principal fuente de actividad de un catalizador de fraccionamiento es la zeolita. El término "zeolita" tal como se emplea aquí y en las reivindicaciones adjuntas indica una faujasita natural o sintética. La faujasita es un aluminato-

silicato cristalino tridimensional del grupo de minerales de la zeolita que tiene una capacidad de intercambio de iones. Estos materiales tienen unas aberturas de poros de unos 7-9 Å. La faujasita se sabe que se presenta en la naturaleza, pero debido a su escasez se prepara sintéticamente en su forma sódica por cristalización del aluminato sódico y del silicato sódico (zeolita normal tipo Y).

Aunque en la presente invención puede utilizarse cualquier zeolita adecuada para el fraccionamiento catalítico de los hidrocarburos, los tipos preferidos de zeolitas que resultan útiles aquí son los X e Y, siendo los tipos Y los preferidos y el tipo Y normal el más preferido. El tipo Y normal se forma de la manera descrita más arriba y se puede intercambiar para extraer una parte del sodio por hidrógeno (HY) y/o por intercambio con iones metálicos de tierras raras (REY). Además, se forma una zeolita Y ultraestable (tipo USY) por técnicas de fabricación adicionales que aumentan la relación atómica silicio/aluminio de la zeolita Y o REY por procesos conocidos de desaluminación. Esto se obtiene por una calcinación con vapor (por ej., el tipo CREY) o tratamiento químico. Cada uno de los diversos tipos de zeolitas puede usarse para formar la zeolita de bayerita cubierta de alúmina de la presente invención.

Como se ha indicado antes, la zeolita se recubre de alúmina de bayerita mezclando inicialmente una dispersión acuosa de zeolita con una fuente de iones de aluminio, como una sal ácida de aluminio, tal como, por ejemplo, sulfato de aluminio (alumbre) en condiciones ácidas. La dispersión ácida resultante se puede después en contacto con una solución de una base fuerte en cantidad suficiente y que tenga un pH suficientemente alto para inmediatamente transformar el pH de la dispersión a un valor de 10 a 11,5 y preferentemente de como mínimo 10,5 a 11,5. El pH de equilibrio de la dispersión resultante debe estar entre 10 y 11,5, preferentemente entre 10,0 y 10,5.

En los procesos continuos, el pH de equilibrio de la mezcla de la dispersión de zeolita y la solución de base debe estar entre 10 y 11,5, preferentemente entre 10 y 10,5. Esto puede mantenerse ajustando el grado de introducción de la dispersión de zeolita ácida y la solución básica.

La base puede ser cualquier base fuerte que tenga un efecto adverso en la estructura de la zeolita. Las bases preferidas son los hidróxidos de metales alcalinos, tales como el hidróxido sódico y similares, y el hidróxido amónico, así como los aluminatos de metales alcalinos (preferidos), como el aluminato sódico y similares.

La zeolita recuperada de la mezcla tiene un revestimiento de alúmina en la superficie de las partículas de zeolita. El recubrimiento de alúmina se compone preferentemente de por lo menos un 50% en peso de bayerita, preferentemente como mínimo un 75% en peso y más preferentemente como mínimo un 90% de alúmina de bayerita. El revestimiento de alúmina cubre por lo menos un 50% (preferentemente como mínimo un 70% y más preferentemente como mínimo un 90%) de la superficie exterior de las partículas de zeolita. El recubrimiento tiene normalmente un espesor de unos 5 nm a 100 nm, generalmente en el margen de unos 10 nm a 75 nm. El grado de recubrimiento y el espesor pueden variarse ajustando la concentración de la sal de aluminio en la dispersión acuosa inicial de zeolita.

El revestimiento resultante puede estudiarse mediante técnicas convencionales de TEM, STEM/DEX y SEM para observar el recubrimiento y analizar sus propiedades.

La determinación de la alúmina de bayerita puede enmascararse por los espectros asociados a la zeolita. Por lo tanto, debe presumirse la presencia de alúmina de bayerita como parte del recubrimiento de la zeolita revestida si la precipitación del mismo ocurre en condiciones que, en ausencia de zeolita, producirían una alúmina de bayerita a partir de la misma solución de fuente de iones de aluminio. Por ejemplo, en las patentes US n°s 5.304.526 y 6.165.351 se describe la precipitación de bayerita de la solución de aluminato sódico y sulfato aluminico.

La zeolita cubierta de alúmina de bayerita formada puede separarse del licor madre mediante técnicas conocidas. Por ejemplo, el material resultante puede filtrarse y lavarse con agua para eliminar las sales y, opcionalmente, secarse para producir la particular zeolita recubierta de alúmina de bayerita de la presente invención. Cuando la zeolita cubierta de bayerita debe formarse después en el catalizador de FCF, el aislamiento del particulado secado no es necesario.

Las zeolitas cubiertas de alúmina de bayerita de la presente invención se han mostrado útiles como componentes de los catalizadores de fraccionamiento de hidrocarburos, especialmente en los catalizadores usados en las unidades de fraccionamiento catalítico fluidizado. Las composiciones de catalizadores de fraccionamiento de la presente invención pueden contener, además de la zeolita cubierta de alúmina de bayerita descrita más arriba, una variedad de componentes corrientemente usados en el catalizador de fraccionamiento convencional. Dichos componentes comprenden: 1) ligantes, tales como, por ejemplo, sol de sílice, alúmina, sol, sol de sílice-alúmina y similares; 2) arcillas o componentes de matriz derivados de la arcilla, tales como, por ejemplo, caolín, metacaolín, metacaolín reaccionado con ácidos y similares. El catalizador puede opcionalmente contener también componentes de matriz tales como alúminas particuladas y similares; zeolitas sin recubrir escogidas de entre las diversas zeolitas conocidas usadas en los catalizadores de fraccionamiento de hidrocarburos, tales como, por ejemplo, ZSM-5, Zeolita-Beta y similares, y otros materiales conocidos como, por ejemplo, promotores de combustión y similares.

El catalizador se forma mediante técnicas normalizadas que habitualmente comprenden los pasos de mezclar la presente zeolita con arcilla y material activo de matriz. Después se agrega el ligante y los componentes se forman en una dispersión acuosa seguidos por un secado y opcionalmente una calcinación.

Los catalizadores de fraccionamiento de la invención son partículas que preferentemente contienen de un 10% a un 80%, preferentemente de un 20% a un 60% en peso, de una zeolita recubierta de bayerita basada en la composición de las partículas del catalizador de fraccionamiento. Las partículas del catalizador de fraccionamiento pueden contener también de un 0% a un 50%, preferentemente de un 20% a un 50% en peso de arcilla. La cantidad de ligante usada es preferentemente de un 25% en peso o inferior, más preferentemente de un 10% a un 20% en peso. Las partículas de catalizador de fraccionamiento tienen preferentemente un tamaño medio de partícula adecuado para su empleo en los procesos convencionales de fraccionamiento catalítico fluidizado, por ej., de unas 25 a 100 micras, preferentemente de unas 50-75 micras. Las partículas tienen también preferentemente una buena resistencia a la trituración, por ej., un índice de trituración de Davison, DI de unos 1-20, más preferentemente de unos 1-10. El procedimiento para la medición del DI es bien conocido en el sector y se ha publicado en varias patentes norteamericanas.

Aunque los productos particulados de la invención no se limitan a ningún procedimiento concreto de fabricación, la invención comprende maneras de preparar partículas de zeolita cubiertas de alúmina de bayerita y catalizadores de fraccionamiento que contienen zeolitas cubiertas de bayerita. En general, como se ha indicado antes, el proceso de formar la zeolita cubierta de bayerita implica formar una mezcla pastosa acuosa de disolución que contiene iones de aluminio y las deseadas partículas de zeolita que contienen la mezcla pastosa con una base fuerte en cantidad suficiente y teniendo un pH suficientemente alto para transformar inmediatamente la mezcla pastosa a un pH de 10 a 11,5, y dejar que la alúmina precipite sobre las partículas de la zeolita mientras se mantiene el estado de pH alto. Por ejemplo, el pH de la deposición puede ser de 10 a 11. Después, las partículas de zeolita cubiertas de alúmina de bayerita resultantes se recuperan, se lavan y se secan. En algunos casos se pueden omitir los pasos de recuperación, lavado y/o secado en función del consiguiente tratamiento o uso de las partículas de zeolita cubiertas de bayerita.

La formación de la mezcla pastosa inicial y consiguiente deposición puede realizarse de manera por etapas o continua. El proceso por etapas comprende preferentemente: (a) combinar las partículas de zeolita y agua para formar una pasta acuosa, (b) añadir una disolución de sal ácida de aluminio (preferentemente sulfato aluminico) a la pasta acuosa de la zeolita, y (c) combinar la pasta acuosa de zeolita del paso (b) con una base (preferentemente un hidróxido de un metal alcalino como el NaOH o un aluminato de metal alcalino como el aluminato sódico) en proporciones para alcanzar un pH de la mezcla de 10 a 11,5, con lo cual la alúmina de bayerita se precipita sobre las partículas de zeolita. Se continúan los pasos anteriores hasta que se ha preparado la cantidad deseada de zeolita cubierta de bayerita. Después que haya terminado la precipitación, se reduce el pH de la mezcla que contiene las partículas de zeolita recubiertas de bayerita, preferentemente por adición de un ácido, tal como el H_2SO_4 , para facilitar la eliminación de la sal de la mezcla pastosa resultante de partículas de zeolita cubiertas de bayerita. De preferencia, el pH resultante es de 9 o menos.

Las partículas de zeolita cubiertas de bayerita producidas por el proceso antedicho se recuperan después por filtración. Las partículas preferentemente se lavan y secan. El paso de lavado puede ser un simple lavado con agua para eliminar las sales indeseadas. El lavado puede efectuarse alternativamente simplemente haciendo pasar el agua (ambiente hasta 80°C, preferentemente de 60° a 80°C) a través de la masa del filtro o poniendo las partículas en el agua y filtrando de nuevo. El secado se realiza preferentemente por aspersión. En algunas circunstancias puede omitirse el lavado si el contenido de cationes residuales de las partículas recubiertas tras el filtrado es suficiente bajo. Asimismo, el paso del lavado puede omitirse cuando el contenido de humedad de las partículas lavadas no afecta negativamente al sucesivo tratamiento (por ej., su incorporación a una partícula de catalizador de FCF).

En el proceso antedicho, la alúmina es aportada tanto por la sal ácida de aluminio como, cuando se emplea, por el aluminato sódico. La concentración de la sal ácida de aluminio, de aluminato sódico y partículas de zeolita determinará así la cantidad de alúmina depositada por término medio sobre cada partícula. La sal ácida de aluminio es preferentemente una sal que contiene sulfato aluminico, como el $Al_2(SO_4)_3$. Normalmente, en el paso (b) se emplea una solución de sulfato aluminico que contiene efectivamente un 2-8% en peso de Al_2O_3 y más preferentemente un 6,5-7,7% en peso. La concentración de sulfato aluminico en la pasta resultante del paso (b) dependerá en parte de la cantidad deseada de deposición de alúmina, de la concentración de partículas de zeolita y del volumen total de pasta. Preferentemente, la concentración de sulfato aluminico en la pasta del paso (b) es tal que el líquido de la pasta tenga un contenido efectivo de alúmina de un 1% al 8% en peso, preferentemente de un 5% a un 8% en peso. En general se prefieren concentraciones moderadas por cuanto éstas permiten un mejor control del proceso (por ej., previsión de una precipitación prematura, precipitación homogénea, etc.).

La zeolita puede ser cualquier zeolita particulada que sea suficientemente estable en las condiciones básicas de tratamiento del proceso de recubrimiento. La zeolita es preferible una que sea útil para catalizar el fraccionamiento de hidrocarburos en ausencia de hidrógeno añadido. Las zeolitas preferidas son las mencionadas más arriba. Las partículas de zeolita de partida tienen preferentemente un tamaño de partícula que sea adecuado para llegar a un tratamiento de la pasta y consiguiente incorporación de las partículas resultantes en un catalizador de FCF. La concentración de las partículas de zeolita en la pasta puede variar considerablemente. En general no se prefieren las altas concentraciones por cuanto dificultan la adecuada dispersión de la zeolita. Por otra parte, concentraciones excesivamente bajas proporcionan una salida de bajo rendimiento del producto zeolita recubierta. En general, la concentración de zeolita en la pasta resultante del paso (b) es preferentemente de un 30-50% en peso referido a la cantidad total de agua en aquella pasta.

La base fuerte de la solución básica debe ser de suficiente concentración para que sea capaz de elevar el pH de la mezcla del paso (c) de 10 a 11,5. Por ejemplo, la solución de aluminato tiene una concentración efectiva de alúmina de

ES 2 269 687 T3

un 15-25% en peso y una relación molar de $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,3 a 1,6, más preferentemente de 1,4 a 1,5. Si se desea, otra base adecuada (por ej., hidróxido de un metal alcalino o amoníaco) puede substituir la solución del aluminato sódico; sin embargo, se prefiere el aluminato sódico.

5 Las partículas de zeolita recubiertas de bayerita pueden incorporarse a las partículas del catalizador de fraccionamiento empleando técnicas convencionales como las descritas en las patentes US 3.650.988, 3.912.619 y 3.957.689.

Los catalizadores de fraccionamiento de la invención, que contienen partículas de zeolita recubiertas de bayerita, son especialmente útiles en los procesos convencionales de FCF u otros procesos de fraccionamiento catalítico en que los materiales hidrocarburos son fraccionados en compuestos de un peso molecular más bajo en ausencia de hidrógeno agregado. Los procesos típicos de FCF implican un material hidrocarburo en una zona de fraccionamiento en presencia de partículas de catalizador de fraccionamiento, las cuales se hacen pasar sucesivamente a un regenerador donde las partículas de fraccionamiento se regeneran por exposición a una atmósfera oxidante. Las partículas regeneradas se hacen circular de nuevo hacia la zona de fraccionamiento para catalizar un nuevo fraccionamiento de los hidrocarburos. De esta manera, se hace circular una masa de partículas de catalizador entre la zona de fraccionamiento y el regenerador durante el proceso de fraccionamiento global. Los procesos típicos de FCF implican temperaturas de fraccionamiento de unos 450 a 600°C. Preferentemente de unos 500 a 580°C con temperaturas de regeneración del catalizador de unos 600 a 800°C.

Las partículas de catalizador pueden agregarse a la masa de partículas de catalizador circulante mientras el proceso de fraccionamiento está en marcha o bien pueden estar presentes en la masa al comienzo de la operación de FCF. Las partículas de catalizador pueden agregarse directamente a la zona de fraccionamiento, a la zona de regeneración del aparato de fraccionamiento o en cualquier otro punto adecuado. Si se desea, el catalizador de fraccionamiento de la invención puede usarse en combinación con otros catalizadores de fraccionamiento y/o con partículas de mezcla aditivas convencionales, como los aditivos de reducción de Sox, adiciones de pasivación de metales, etc. Como con cualquier catalizador de fraccionamiento, la cantidad de catalizador usada en el proceso de fraccionamiento variará con la unidad de FCF, el material, las condiciones de funcionamiento y la producción deseada, como es bien sabido en la especialidad.

Los catalizadores de la invención pueden utilizarse para fraccionar cualquier material de hidrocarburo típico. Los catalizadores de fraccionamiento de zeolita cubiertos de alúmina de bayerita son especialmente útiles para fraccionar materiales pesados del petróleo, tales como residuos, aceites de gas de vacío de corte profundo, etc. El material puede contener un 10 por ciento de componentes de hidrocarburos mayores que tengan un punto de ebullición superior a 1000°F (540°C) con un contenido de con-carbono del 1,5 por ciento o superior.

Los catalizadores de fraccionamiento que contienen zeolita recubierta de alúmina de bayerita se ha visto con fundamento que minimizan la formación de cok y proporcionan un fraccionamiento mejorado de los fondos del petróleo para así proporcionar mayores rendimientos de los productos deseados.

Los ejemplos siguientes se presentan a fines ilustrativos y no se pretende que sean una limitación de la invención, tal como se define en las reivindicaciones anexas. Todas las partes y tantos por ciento se refieren a pesos, a menos que indique lo contrario.

Ejemplo 1

Preparación de zeolita USY cubierta de alúmina de bayerita

Se mezclaron 4000 partes (en seco) de zeolita USY con 6522 partes de agua. A esa pasta se agregaron 3333 partes de una solución de sulfato de aluminio que contenía 7,66% en peso de Al_2O_3 . Esto se denominó pasta de alumbre/USY. 20 partes de pasta de hidróxido magnésico (40% de MgO) se disolvieron en 18.000 partes de agua a 71°C (160°F) en un recipiente con camisa de vapor de 10 galones. Esto se denominó talón. El agua del talón se hizo circular por una bomba de mezcla de tres vapores y volver al recipiente de 10 galones aun ritmo de 1400 partes/min. Los otros vapores de la bomba de mezcla fueron una solución de aluminato sódico, que contenía un 21% de Al_2O_3 y un 19% de Na_2O y la pasta de alumbre /USY. El caudal de la solución de aluminato sódico era de 60 partes/min y el de la pasta alumbre/USY se ajustó para mantener el pH a 10,7. Se continuó la precipitación de la alúmina hasta que un 20% de la alúmina se colocó sobre el USY. Al final de la precipitación se agregó a la pasta una cantidad suficiente de solución de H_2SO_4 al 20% para poner el pH en el 9,0 a fin de facilitar la eliminación de la sal. La pasta se dejó reposar durante 3 horas a 71°C (160°F), se filtró y se lavó con 40 galones de agua a 160°F. El pastel de filtrado lavado se secó al horno hasta el día siguiente a 82°C (180°F).

El producto resultante se examinó con difracción por rayos X durante un tiempo de exposición más largo, revelando la presencia de alúmina en fase bayerita. El espesor del recubrimiento puede verse en las imágenes obtenidas utilizando el microscopio electrónico de transmisión (MET) que se presentan en las figuras 1 y 2.

ES 2 269 687 T3

Ejemplo de comparación

Preparación del USY cubierta de pseudoboehmita

Se mezclaron 4000 partes (en seco) de USY con 16.255 partes de agua a 49°C (120°F) en un recipiente de 10 galones. Se agregó a la pasta una solución de sulfato aluminico (con un 7,66% de Al_2O_3 para poner el pH en 4,2. Se formó un talón como se explicó en el Ejemplo 1 anterior y se hizo circular a través de una bomba de mezcla de tres corrientes a 1400 partes/min. Se agregan a la bomba de mezcla una solución de aluminato sódico (21% de Al_2O_3 y 19% de Na_2O) y una solución de sulfato aluminico (7,66% de Al_2O_3). El aluminato sódico se agregó a 30 partes/min y el caudal del sulfato aluminico se ajustó para mantener el pH a 7,5. Cuando se ha agregado un 20% de la alúmina a la zeolita USY, el pH se elevó a 9 bombeando un aluminato sódico adicional. Se dejó reposar la pasta durante 3 horas a 49°C (120°F), se filtró y se lavó con 40 galones de agua. El pastel del filtro lavado se secó a la estufa hasta el día siguiente a 82°C (180°F).

Ensayo según normas MAT

Cada una de las zeolitas recubiertas de alúmina formadas según los Ejemplos 1 y Comparativo antedichos se emplearon para producir composiciones particuladas de catalizador de fraccionamiento que contenían un 40% en peso de la zeolita cubierta de alúmina, 20% en peso de sol de sílice, y 40% en peso de arcilla. En la Tabla 1 se indican las propiedades de los catalizadores. Cada uno de éstos se impregnó con 2000 ppm de Ni y 3000 ppm de V y se sometió a una Corriente Cíclica de Propileno (CCP). El procedimiento de desactivación del CCP detallado puede verse en la serie 634 del Simposio ACS, p. 171-183 (1996). Las partículas resultantes se emplearon después para fraccionar un material petrolífero en un ensayo MAT (Norma ASTM D3907-87). Los resultados indicaron que el catalizador que contenía zeolita cubierta de bayerita (Ejemplo 1) producía menores fondos y menos hidrógeno y menos cok (tabla 2).

TABLA 1

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ej. comparación</u>
Análisis:		
%Na ₂ O	0,31	0,28
%Al ₂ O ₃	33,46	33,65
%RE ₂ O ₃	1,99	2,03
%SO ₄	0,39	0,52
Índice Davison	1	9
Densidad global (cm ³ /g)	0,76	0,78
Zona Zeolita (m ² /g)	196	190
Zona matriz (m ² /g)	96	82
Tamaño medio partícula (micras)	83	80
<u>Metales CPS 5000 ppm</u>		
Zona zeolita (m ² /g)	131	121
Zona matriz (m ² /g)	42	46
Tamaño célula unidad (Å)	24,26	24,27
Ni (ppm)	2178	2157
V (ppm)	3020	3000
Conversión en peso	75,00	75,00
Cat/petróleo	4,46	4,77

ES 2 269 687 T3

TABLA 1 (continuación)

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ej. comparación</u>
5	Rendimientos en peso	
	H2	0,58
	C1	1,17
10	Total C1 + C2	2,76
	C3=	4,33
	Total C3s	5,27
	Isobutileno	1,67
15	Total C4=	14,03
	IC4	3,01
	Total C4s	9,91
	C5+Gas	50,06
20	LCO	20,33
	640+Btms	4,67
	Alim. Peso cok	6,42
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar partículas de zeolita recubiertas de alúmina de bayerita, **caracterizado** por comprender la formación de una pasta acuosa que tiene un pH de menos de 7 que incluye una solución que contiene iones de aluminio y partículas de zeolita, poner en contacto dicha pasta con una solución acuosa de una base fuerte en suficiente cantidad y que tiene un pH suficientemente alto para transformar inmediatamente la pasta a un pH de 10 a 11,5, y dejar que la alúmina de bayerita precipite sobre las partículas de zeolita.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las partículas de zeolita recubiertas de alúmina de bayerita se separan y se lavan con agua.
3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque la base se escoge entre un hidróxido de un metal alcalino, un hidróxido de amonio, o un aluminato de sodio o de otro metal alcalino.
4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la solución que contiene iones de aluminio, las partículas de zeolita y la base se ponen en contacto prácticamente de manera simultánea.
5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la zeolita se escoge entre zeolitas del tipo Y, USY, CREY, REY y mezclas de los mismos.
6. Un producto particulado de zeolita recubierta de alúmina de bayerita, obtenible por mezclar inicialmente una solución de una fuente de iones de aluminio con una pasta de zeolita para proporcionar una pasta que tiene un pH inferior a 7, poner en contacto la pasta resultante con un material de base fuerte en cantidad suficiente y que tiene un pH suficientemente alto para transformar inmediatamente la pasta a un pH de 10 a 11,5, y dejar que la alúmina de bayerita precipite sobre las partículas de zeolita.
7. El producto de la reivindicación 6, **caracterizado** porque las partículas de zeolita recubiertas de alúmina de bayerita se separan y se lavan con agua.
8. El producto de una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque la base es aluminato de sodio.
9. El producto de una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque el recubrimiento forma del 5 al 50 por ciento en peso de la partícula.
10. El producto de una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque el recubrimiento tiene un espesor de 5 a 100 nm.
11. El producto de una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado** porque la zeolita se escoge entre zeolitas del tipo Y, USY, CREY, REY y mezclas de las mismas.
12. El producto de la reivindicación 11, **caracterizado** porque la zeolita es una zeolita del tipo Y.
13. El producto de una de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado** porque la alúmina de bayerita forma por lo menos un 50 por ciento en peso del recubrimiento.
14. El producto de la reivindicación 13, **caracterizado** porque el recubrimiento consiste esencialmente en alúmina de bayerita.
15. Un catalizador particulado para fraccionamiento, adecuado para su empleo en el fraccionamiento catalítico de fluidos de materiales del petróleo, **caracterizado** porque comprende el producto particulado según una de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Un catalizador según la reivindicación 15, **caracterizado** porque contiene de un 10 a un 80 por ciento en peso del producto particulado.
17. Un catalizador según la reivindicación 15, **caracterizado** porque contiene de un 30 a un 70 por ciento en peso de zeolita.
18. Un procedimiento para el fraccionamiento catalítico de un material hidrocarburo, **caracterizado** porque (i) dicho material es fraccionado en una zona de fraccionamiento en presencia de partículas de catalizador de fraccionamiento, (ii) las partículas de dicho catalizador de fraccionamiento se regeneran en una zona de regeneración, y (iii) se hace circular repetidamente una masa de dichas partículas, incluyendo partículas de catalizador de fraccionamiento, entre la zona de fraccionamiento y la zona de regeneración, y porque la citada masa comprende el producto particulado de una de las reivindicaciones 6 a 14.



FIG. 1

FIG. 2

