



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 921**

51 Int. Cl.:
B01J 29/08 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02728632 .7**
86 Fecha de presentación : **28.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1377374**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2004**

54 Título: **Catalizador basado en zeolita, con actividad de conversión cinética ultraelevada.**

30 Prioridad: **13.04.2001 US 833603**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

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

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

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 296 921 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

Catalizador basado en zeolita, con actividad de conversión cinética ultraelevada.

5 **Antecedentes de la invención**

La craquización catalítica es un proceso comercial aplicado por la industria del refino de petróleo a escala muy elevada. Un gran porcentaje del volumen básico para mezclas de gasolina de refinería en Estados Unidos es producido utilizando procesos de craquización catalítica de líquido (FCC). En este proceso, las fracciones pesadas de los hidrocarburos (producto básico inicial o de alimentación) se convierten en productos más ligeros y más deseables mediante reacciones que tienen lugar en presencia de un catalizador. La mayor parte de esta conversión tiene lugar en la fase de vapor dentro de la unidad de craquización catalítica de líquido (FCCU) que contiene partículas del catalizador en un estado móvil o de formación de burbujas ("ebullation"). El producto inicial o de alimentación es, convertido de este modo en gasolina, productos destilados y otros productos líquidos, así como productos gaseosos más ligeros con cuatro átomos de carbono o menos por molécula.

Las tres zonas de proceso características del proceso FCC están compuestas por:

i) una etapa de craquización en la que el producto de alimentación de hidrocarburos es convertido endotérmicamente en los productos más ligeros deseados. Esto tiene lugar por contacto de partículas activas de catalizador en caliente, normalmente sin hidrógeno añadido, a presiones que llegan hasta aproximadamente 50 psig y temperaturas elevadas que llegan a unos 650°C. El catalizador debe tener un tamaño de partículas y resistencia suficientes para no proporcionar un exceso de productos finos que pueden contaminar la corriente del producto y/o la atmósfera. Al mismo tiempo, las partículas del catalizador deben ser suficientemente pequeñas para ser capaces de encontrarse en estado fluidizado.

ii) una etapa de extracción en la que los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador son eliminados; y

iii) una etapa de regeneración en la que los residuos carbonosos no deseables ("coke") que permanecen sobre el catalizador, son eliminados sometiendo al catalizador a una temperatura suficientemente elevada para eliminar el "coke" del catalizador por combustión del mismo. El catalizador regenerado y caliente es reutilizado en la etapa de craquización para tratar producto adicional y para proporcionar la temperatura elevada que se mantiene en la zona de craquización.

Los procesos cíclicos de las etapas de craquización y de regeneración, en los que el catalizador es sometido a elevados caudales y temperaturas, tienen la tendencia a fracturar físicamente el catalizador en partículas más pequeñas llamadas finos. Estos finos reducen la actividad y capacidad de proceso de los catalizadores. Por lo tanto, como parte de un proceso FCC, los finos son eliminados del FCCU de forma continua.

Los catalizadores de craquización utilizados en procesos FCC son materiales en polvo, porosos, compuestos por óxidos de sílice y alúmina. Cuando se somete a la acción de un gas, el material en polvo alcanza un estado fluido que permite su circulación por las diferentes zonas de proceso FCC. Los componentes activos principales de los catalizadores FCC en el presente caso son las zeolitas. El término "zeolita", utilizado en esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas se refiere a faujasitas sintéticas y naturales.

Las zeolitas naturales y sintéticas no pueden ser utilizadas directamente en unidades de FCC dado que tienen un tamaño de partículas ultrareducido que produciría rápidamente una gran cantidad de finos con un diámetro de 0-20 micras. Tal como se ha indicado anteriormente, la presencia de grandes cantidades de dichos finos no puede ser tolerada, puesto que contaminan la atmósfera o requieren dispositivos ciclónicos de gran capacidad y precipitadores electrostáticos para impedir que queden suspendidos en el aire. Además, los expertos en la materia observarán el concepto de que la generación excesiva de finos de catalizador provoca la adición incrementada de partículas nuevas del tamaño deseado y la dilución de partículas catalíticamente viables. Por lo tanto, el proceso reflejará mayores costes debido al desgaste de catalizador, así como un mayor coste en obtener la eliminación adecuada de los finos y/o menor activación del compuesto catalizador.

De manera más específica, las zeolitas naturales y sintéticas son materiales en polvo que tienen un tamaño promedio de partículas de 20 a 40 micras aproximadamente y, por lo tanto, no se consideran útiles como catalizador para FCC. La distribución específica del tamaño de partículas de las zeolitas formadas se puede regular controlando el secado por pulverización inicial del catalizador formado. No obstante, en casi todos los casos la integridad física (resistencia al desgaste) del material es reducida y por lo tanto, el material es convertido fácilmente en finos dentro del FCCU.

Teniendo en cuenta lo anterior, la zeolita formada es aglomerada convencionalmente en partículas que tienen un diámetro promedio comprendido aproximadamente entre 50 y 150 micras, siendo preferente entre 60 y 100 micras. Las partículas aglomeradas que se consideran útiles para procesos FCC están formadas a partir de una mezcla de una zeolita junto con un material matriz activo adicional para incrementar la actividad de conversión de las partículas e incluyendo también material inactivo y un material de unión o aglomerante. Estos componentes son combinados de manera convencional y formados en un material en partículas con el tamaño de partículas deseado. De manera típica,

ES 2 296 921 T3

los catalizadores FCC están compuestos de 20 a 40 partes en peso de una zeolita, 0 a 30 partes en peso de un material matriz activo, 20 a 50 partes en peso de un material matriz inactivo y de 10 a 25 partes en peso de un aglomerante.

5 Dada la limitación del tamaño de las partículas, las partículas convencionales de un catalizador proporcionan solamente un espacio limitado para dichos componentes (por ejemplo, zeolita y alúmina) que proporcionan la mayor parte de la actividad de craquización del catalizador o actividad catalizadora cinética. Se ha aceptado que la inclusión de cantidades grandes de materiales matriz inactivos (por ejemplo, arcillas) son necesarios para conseguir un material en partículas adecuado para su utilización en un FCCU.

10 En la craquización de hidrocarburos es deseable maximizar la producción de productos deseables minimizando simultáneamente los costes, incluyendo los que son atribuibles a la manipulación del catalizador. La magnitud o escala de la craquización es tal que incluso lo que parece ser una mejora reducida en alguna característica puede tener un efecto importante en la rentabilidad de una refinería.

15 Si bien, los catalizadores modernos para craquización han realizado avances significativos para mejorar su rendimiento catalítico y sus características físicas, continua la necesidad de disponer de catalizadores que puedan mostrar mejoras de la actividad catalizadora cinética mientras proporcionan buenas características físicas que los haga resistentes al desgaste y a la producción de finos.

20 Sería altamente deseable disponer de un catalizador para FCC que consiga una elevada conversión cinética y un material en partículas duro, resistente a la formación de finos.

El documento EP-A- 0.837.118 da a conocer un catalizador para craquización catalítica que tiene una matriz de sílice.

25 **Características de la invención**

La presente invención está dirigida a un catalizador adecuado para su utilización en procesos FCC que muestra elevada actividad catalítica, tal como se muestra por su elevada actividad catalítica cinética.

30 La presente invención está dirigida además a un catalizador con elevada actividad catalítica cinética y elevada resistencia al desgaste adecuado para su utilización en procesos FCC. Por lo tanto, el presente catalizador muestra una reducida producción de finos.

35 La presente invención está también dirigida a catalizadores de utilidad en FCCU de columnas con un reducido tiempo de contacto que requieren catalizadores de elevada actividad.

De forma adicional, la presente invención está dirigida a un compuesto catalizador formado por i) material catalizador en partículas según la presente invención, en combinación con ii) material en partículas que sustancialmente tiene poca o ninguna actividad de craquización catalítica tal como materiales en partículas útiles para la eliminación de óxidos de azufre y/o nitrógeno del material inicial de alimentación sometido a proceso y/o materiales capaces de aumentar la selectividad del propileno, la isomerización y/o craquización de fondo y/o iii) material en partículas que tiene una baja actividad de conversión.

45 De manera específica, la presente invención está dirigida a un material en partículas que consiste esencialmente en más de un 70% en peso de zeolita de tipo Y, y consistiendo el resto esencialmente en un sol de alúmina, de manera que dicho catalizador adopta la forma de partículas que tienen un diámetro promedio comprendido entre 50 y 150 micras, una actividad de conversión cinética de 3 como mínimo y un índice de desgaste Davison menor de 20.

50 **Descripción detallada**

La presente invención está dirigida a un material catalizador en partículas que contiene más de 70, preferentemente más de 80% en peso (por ejemplo, 75 a 90, o 80 a 85% en peso) de zeolita de tipo Y, consistiendo el resto esencialmente en una matriz de alúmina formada a partir de un sol de alúmina, de manera que dicho catalizador adopta la forma de partículas que tienen un diámetro promedio comprendido entre 50 y 150 micras, una actividad de conversión cinética de 3 como mínimo y un índice de desgaste Davison menor de 20. Este material catalizador en partículas se ha observado que es útil en la conversión de un material inicial de hidrocarburos de petróleo en un FCCU para conseguir los productos deseados. Este catalizador puede ser utilizado solo o preferentemente con otros materiales en partículas separados que sustancialmente no tienen actividad de conversión cinética o la tienen muy baja con respecto al producto inicial de alimentación.

El presente catalizador de craquización FCC se basa en la presencia de cantidades muy elevadas de zeolita (faujasita) en cada una de las partículas de catalizador. La faujasita es un aluminosilicato tridimensional cristalino del grupo mineral de las zeolitas que tiene capacidad de intercambio iónico. La faujasita se conoce con procedencia natural, pero debido a su escasez es fabricada sintéticamente en forma sódica por cristalización de aluminato sódico y silicato sódico. Las unidades estructurales cristalinas de la faujasita son tetraedros, constituidos de un átomo de silicio y cuatro átomos de oxígeno y un átomo de aluminio y cuatro átomos de oxígeno. Los tetraedros formados a base de octaedros truncados unidos por medio de prismas hexagonales, forman la faujasita. Cada unidad repetitiva de faujasita es una

ES 2 296 921 T3

“célula unitaria” (UC). Las uniones entre los prismas octaédricos y hexagonales que rodean y definen cada abertura, son átomos de oxígeno en los vértices de los tetraedros de sílice o de alúmina. Por lo tanto, doce átomos de oxígeno definen cada una de las aberturas de la célula unitaria y estas aberturas tienen aproximadamente de 7 a 9 Å.

5 Tal como se ha indicado anteriormente, los catalizadores de craquización de fluido, son materiales en polvo, porosos y finos compuestos de los óxidos de silicio y de aluminio. En ciertos casos, otros elementos (por ejemplo, átomos de metales de tierras raras) pueden encontrarse también presentes en pequeñas cantidades. Bajo condiciones de reactor FCCU, tienen lugar reacciones de carbocación provocando la reducción de las dimensiones moleculares del producto de alimentación de hidrocarburos de petróleo introducido en el reactor. Cuando se somete a la acción del gas, el material en polvo catalítico consigue el estado fluido que permite que se comporte como un líquido. Esta característica permite que el catalizador tenga contacto incrementado con el material de alimentación de hidrocarburos y que circule entre el reactor y las otras unidades del proceso general (por ejemplo, regenerador). Por lo tanto, el término “fluido” ha sido adoptado por la industria para describir este material.

15 Un catalizador de craquización fluido “reciente” o “fresco”, es un compuesto catalizador por la forma en que es fabricado y comercializado.

Un catalizador de craquización fluido de “equilibrio” es la cantidad de catalizador circulante en una unidad FCC cuando ha alcanzado el estado permanente dentro del medio del FCCU.

20 “Equilibrio simulado” se refiere a un catalizador de craquización fluido que ha sido tratado con vapor en el laboratorio para simular un catalizador de craquización en equilibrio de un FCCU. Un procedimiento de laboratorio de este tipo para conseguir equilibrio simulado consiste en vaporizar catalizador nuevo a 1.500°F (816°C) durante 4 horas a una presión de una atmósfera de vapor. Otro procedimiento de desactivación es la llamada desactivación CPS (cyclic propylene steam) (vapor de propileno cíclico), que utiliza propileno y aire para simular el proceso REDOX además del efecto de desactivación por vapor (ver American Chemical Society Symposium Series, No. 634, página 171-183 (1996)).

25 Dado que el catalizador nuevo se equilibra dentro de una FCCU, queda expuesto a varios estados o condiciones tales como el depósito de contaminantes del material de alimentación y severas condiciones operativas de regeneración. Por lo tanto, los catalizadores de equilibrio pueden contener elevados niveles de contaminantes metálicos, muestran una actividad algo menor, tienen un menor contenido de átomos de aluminio en el almacén de la zeolita y tienen diferentes características físicas que el catalizador nuevo o fresco. En funcionamiento normal, en las refinerías se retiran pequeñas cantidades del catalizador de equilibrio de los regeneradores y los sustituyen por catalizador fresco para controlar la calidad (por ejemplo, su actividad y contenido de metal) del volumen de catalizador en circulación.

30 La conversión cinética de un catalizador de craquización fluido en un estado de equilibrio simulado es medido por la conversión porcentual de material de alimentación de hidrocarburos pesados (es decir, el porcentaje de producto formado a partir de una unidad de material de alimentación en el que el producto es “coke” y material formado con un punto de ebullición que llega hasta 430°F (221°C)) dividido por 100 menos la conversión porcentual del material de alimentación pesado, tal como se ha definido anteriormente.

35 “Actividad de conversión cinética” se refiere a la conversión cinética medida de acuerdo con la prueba de microactividad (ASTM - 5154) en una proporción de catalizador a petróleo en peso de valor 4 con una alimentación de petróleo gaseoso típica, tal como se describe en la siguiente tabla 1.

40 Cualquier zeolita de tipo Y adecuada para craquización catalítica de hidrocarburos puede ser utilizada en la presente invención, siendo preferentes algunas zeolitas Y modificadas (por ejemplo, REY y CREY). La zeolita Y estándar es formada de la manera que se ha descrito anteriormente y puede ser intercambiada para eliminar una parte del sodio por hidrógeno (HY) y/o por intercambio con iones de metales de tierras raras (REY). Además, una zeolita Y ultraestable (de tipo USY) está formada por técnicas de fabricación adicionales de desaluminación, que incrementan la proporción atómica de silicio/aluminio del almacén de una zeolita estándar Y o REY. Esto se consigue por calcinación en vapor (por ejemplo, de tipo CREY) o por tratamiento químico. Cada uno de los diferentes tipos de zeolitas puede ser utilizado en la formación del catalizador de zeolita de la presente invención.

45 50 55 Ambos tipos de zeolitas estándar Y y USY pueden ser tratadas por intercambio de iones para sustituir los átomos de sodio presentes con otros cationes, usualmente como mezclas de metales de tierras raras, tales como cerio, lantano, neodimio, tierras raras de tipo natural y mezclas de las mismas para proporcionar las calidades REY y REUSY, respectivamente. Estas zeolitas pueden ser tratadas adicionalmente a calcinación para conseguir los tipos de material CREY y CREUSY. De manera alternativa, se pueden utilizar MgUSY, ZnUSY y MnUSY. Estas zeolitas pueden ser formadas utilizando óxido de un metal de Mg, Zn o Mn o mezclas de los mismos de igual manera a la que se ha descrito en lo anterior con respecto a la formación de USY excepto que se utiliza óxido de magnesio, óxido de zinc u óxido de manganeso en lugar de los óxidos de metales de tierras raras utilizados para la formación de REUSY.

60 65 Las zeolitas preferentes son REY, REUSY, CREY y CREUSY siendo las más preferentes las calidades de tierras raras, (por ejemplo CREY). La preparación de estas zeolitas se describe en la patente USA 3.692.665 (térmicamente estabilizada); patentes USA 3.293.192 (USY); 3.402.996 (CREY); 3.607.043 y 3.676.368 (REY y REUSY).

ES 2 296 921 T3

La unidad de dimensión de célula (UCS) de la zeolita, se puede medir por análisis de rayos X según el procedimiento ASTM D3942. La zeolita de tipo Y que se ha observado que es útil en el presente compuesto catalizador tiene una dimensión de célula unidad de catalizador en equilibrio, como mínimo de 24,25 Å, preferentemente de 24,30 a 24,50 Å y más preferentemente de 24,30 a 24,38 Å. Cuando un catalizador en equilibrio es sometido a análisis de rayos X, este procedimiento mide solamente la UCS de la zeolita cristalina contenida en el mismo.

Las partículas de zeolita FCC de la presente invención están compuestas además por una matriz de alúmina formada a partir de un sol de alúmina.

La preparación de los soles utilizados en la presente composición es bien conocida por los técnicos en la materia.

Por ejemplo, un aglomerante sol de alúmina útil para la práctica de la presente invención, comprende una mezcla de hidróxido de aluminio y tricloruro de aluminio que corresponde aproximadamente a la siguiente fórmula:



en la que x está comprendida aproximadamente entre 4,5 y 7,0.

El sol de alúmina que posee la fórmula general indicada está preparado por reacción de aluminio metal con un solución acuosa de ácido clorhídrico para formar tricloruro de aluminio de acuerdo con la reacción general $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$. El cloruro de aluminio reacciona posteriormente con agua en cantidades que proporcionarán una mezcla de hidróxido de aluminio y cloruro de aluminio en las proporciones anteriormente indicadas. En un método preferente para la preparación del presente sol de alúmina, una solución acuosa de ácido clorhídrico y aluminio metálico se hace reaccionar a una temperatura comprendida entre 175° y 220°F durante un tiempo comprendido aproximadamente entre 6-24 horas. La solución acuosa de HCl contiene preferentemente de 0,5 a 1,5 moles de HCl por litro. De 0,35 a 0,54 moles aproximadamente de HCl se hacen reaccionar con cada átomo de aluminio metálico. La reacción proporciona sol de alúmina que tiene un color comprendido entre incoloro y ligeramente azulado en un líquido coloreado fácilmente soluble en agua. En general, se preparan soluciones acuosas del sol que contienen aproximadamente de 15 a 30% en peso de alúmina calculada en forma de Al_2O_3 .

El presente catalizador de zeolita, con elevada actividad de conversión cinética, puede ser formado por combinación de la zeolita de tipo Y escogida, preferentemente una zeolita de tipo Y de tierras raras, tal como una zeolita REY o CREY con un sol de alúmina. La zeolita puede ser introducida en la solución del precursor del sol. Por ejemplo, la zeolita puede ser mezclada con una emulsión acuosa de aluminio metálico en forma de polvo antes de la introducción de ácido clorhídrico para conseguir un material de sol de alúmina que tiene la zeolita comprendida en el mismo. De forma alternativa, la zeolita escogida puede ser introducida en un sol de alúmina previamente formado a temperaturas comprendidas aproximadamente desde temperatura ambiente a 100°C, preferentemente desde temperatura ambiente hasta 40°C y en condiciones de mezcla con elevado esfuerzo de cizalladura.

La cantidad de zeolita con respecto a la alúmina (del sol) debe ser suficiente para proporcionar una dispersión sustancialmente uniforme que tiene más de 70% en peso, preferentemente un mínimo de 80% en peso aproximadamente de zeolita en el sol, basado en el contenido total de sólido de la mezcla. La mezcla resultante es una composición plástica o en forma de jalea.

De forma alternativa, la mezcla puede ser combinada con agua adicional haciéndolo pasar adicionalmente a través de un molino en húmedo y haciéndolo pasar a continuación a través de un secador por pulverización para proporcionar microsferas que tiene un tamaño de partículas comprendido aproximadamente entre 50 y 150 micras, siendo preferente un diámetro promedio de 50 a 90 micras. Las condiciones para conseguir este material en partículas dependerán del sol específico utilizado, el porcentaje en peso de la zeolita y el sol y la temperatura a la que se lleva a cabo el secado por pulverización.

Se conocen métodos de molturación, secado por pulverización y recuperación de partículas que son adecuados para un catalizador en la técnica tal como se describe en las patentes USA 3.444.097 y 5.366.948 y también en el documento WO 98/41595.

Después de la formación de las partículas de catalizador, las partículas son secadas a una temperatura comprendida entre 90°C y 150°C y son calcinadas finalmente a temperaturas comprendidas entre 350°C y 600°C, preferentemente entre 450°C y 550°C.

El producto catalizador de la presente invención muestra una combinación de las características deseadas que no se consiguen por unos materiales catalizadores convencionales anteriormente conocidos. El presente catalizador puede ser formado fácilmente en un producto en partículas adecuado para su utilización en sistemas FCC. El presente producto tiene una actividad de conversión cinética muy elevada con respecto al material de alimentación de hidrocarburos convencionalmente utilizado en estos procesos. Además, el presente producto catalizador es un material denso, resistente al desgaste, que muestra elevada área superficial y volumen de poros (H_2O).

ES 2 296 921 T3

El producto catalizador objeto de la invención muestra elevada actividad de conversión cinética, como mínimo con valor 3, normalmente entre 3,5 y 5,5 aproximadamente, consiguiéndose entre 4 y 5 de forma fácil. Esta elevada actividad de conversión proporciona un medio para convertir de manera más eficaz y efectiva material de alimentación en los materiales deseados que tienen puntos de ebullición que llegan hasta aproximadamente 220°C.

La actividad exacta dependerá de la zeolita de tipo Y específicamente utilizada para formar el presente producto catalizador. Tal como se ha indicado anteriormente es preferible utilizar un metal de tierras raras que contiene zeolitas de tipo Y como componente de zeolita del producto catalizador de la invención. Esta actividad se incrementa en una zeolita de tipo Y de equilibrio simulado que contiene catalizador de craquización, que es un catalizador que ha sido sometido a un tratamiento con vapor a una temperatura de 1500°F (815°C) durante un tiempo de 4 horas bajo una atmósfera de vapor.

El presente producto catalizador es un producto denso, resistente al desgaste, que no se convierte fácilmente en finos poco deseados en un FCCU. El presente producto muestra valores del índice de desgaste Davison de 20 o menos, consiguiéndose fácilmente valores aproximados de 5 a 15 (por ejemplo, 8-13). El índice de desgaste Davison es un método convencional para la determinación de la resistencia de un material en partículas para su conversión en finos (es decir, material en partículas con un tamaño de partículas de 0 a 20 micras). Para determinar el índice de desgaste Davison (DI) del catalizador, se efectúa el cribado de 7,0 cc de catalizador de muestra para eliminar partículas dentro de una gama de valores de 0 a 20 micras. Esas partículas se llevan a continuación a establecer contacto en una cubeta de acero templado que tiene un orificio mecanizado con precisión por el cual pasa un chorro de aire humedecido (60%) a 21 litros/minuto durante 1 hora. El DI se define por los finos de 0-20 micras del momento, generados durante la prueba con respecto a la cantidad de material > 20 micras inicialmente presente, es decir, la siguiente fórmula.

$$DI = 100 \times \frac{\% \text{ en peso de material de } 0 - 20 \text{ micras formado durante la prueba}}{\text{peso de material original de } 20 \text{ micras o más antes de la prueba}}$$

Cuanto menor es el número DI, mayor es la resistencia al desgaste del catalizador. La resistencia al desgaste aceptada comercialmente está indicada por un DI con un valor menor de 20 aproximadamente, y preferentemente menor de 10.

El presente producto catalizador tiene una elevada área superficial y elevado volumen de poros. Se consiguen con facilidad áreas superficiales mayores de 250, preferentemente mayores de 500 m²/g (Brunauer, Emmett y Teller, JACS 60, páginas 209-319 (1939)), obteniéndose fácilmente áreas superficiales mayores de 600. El volumen de poros H₂O del presente catalizador es mayor que un volumen de poros (PV) 0,32 cc/g H₂O.

Tal como se ha indicado en lo anterior, el presente producto catalizador se ha observado que es útil en la conversión de material de alimentación de hidrocarburos en productos de pesos moleculares más reducidos (por ejemplo, craquización). Para los objetivos de la presente invención "material de alimentación de hidrocarburos" incluye no solamente compuestos orgánicos que contienen carbono y átomos de hidrógeno, sino que incluyen también hidrocarburos que comprenden heteroátomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Los materiales de alimentación pueden ser los que tienen una amplia gama de temperaturas de ebullición, por ejemplo, nafta, destilados, gasoil al vacío y aceite residual. Estos materiales de alimentación incluyen también los destinados a la fabricación de compuestos heterocíclicos tales como piridina.

La invención es particularmente adecuada para procesos fluidificados, por ejemplo, aquellos en los que el desgaste del catalizador es un factor a considerar. La invención es especialmente adecuada para craquización catalítica fluidizada de producto de alimentación de hidrocarburos formando una mezcla de productos que comprende gasolina, alquilados, alquilados potenciales y olefinas de cadena corta, en presencia de un catalizador de craquización convencional en condiciones de craquización catalítica.

Los hidrocarburos típicos, es decir, material de alimentación, para dichos procesos pueden comprender en su totalidad o en parte un gasoil (por ejemplo, gasoil ligero, medio o pesado) que tiene un punto de ebullición inicial de unos 204°C, un punto al 50% de un mínimo de 260°C, y un punto final mínimo de unos 315°C. El producto de alimentación puede comprender asimismo gasoil ("deep cut"), gasoil al vacío, aceite térmico, aceite residual, material de ciclo, crudo de fracción superior ("whole top"), aceite de arenas bituminosas, aceite de pizarras, combustible sintético, fracciones de hidrocarburo pesadas derivadas de la hidrogenación destructiva de carbón, alquitrán, breas, asfaltos, materiales hidrotratados derivados de cualquiera de los anteriores y similares. Tal como se observará, la destilación de fracciones de petróleo de punto de ebullición elevado por encima de unos 400°C debe ser llevada a cabo en vacío a efectos de evitar la craquización térmica. Las temperaturas de ebullición utilizadas en la presente invención son expresadas en términos de conveniencia del punto de ebullición corregido a la presión atmosférica. Los residuales ("resids") o gasoils de fracción pesada ("deeper cut") que tiene un punto extremo superior aproximadamente a 700°C, incluso con elevados contenidos en metales, pueden ser sometidos también a craquización con la utilización de la presente invención.

Las unidades de craquización catalítica funcionan en general a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 400°C y 650°C, usualmente entre unos 450°C y 600°C, y a presiones reducidas, atmosférica o superatmosférica, usualmente desde presión atmosférica hasta unas 5 atmósferas.

ES 2 296 921 T3

El producto catalizador de la presente invención puede ser utilizado sustancialmente como componente único del compuesto catalizador con respecto a los procesos anteriores o alternativa y preferentemente en combinación con otros componentes en partículas independientes en un FCCU para mantener alta actividad en el sistema. Por ejemplo, el presente producto catalizador puede ser utilizado en combinación con promotores de combustión de tipo conocido, agentes de reducción de azufre y/o nitrógeno, agentes de reducción de contaminante metálico (Ni y/o Vanadio) y similares mezclas de los mismos. Estos aditivos no muestran sustancialmente actividad de conversión cinética. De manera convencional, la refinería debe limitar la cantidad de estos aditivos "inertes" para mantener un sistema que muestra todavía la actividad deseada a la craquización. La dilución de actividad de un catalizador por un diluyente sustancialmente inerte se considera en general que es sustancialmente lineal y basada en la proporción de peso de los componentes. Se aprecia, por lo tanto, que los sistemas de catalizador que utilizan catalizadores convencionales FCC están limitados normalmente a pequeñas cantidades (por ejemplo, menos de 5% en peso) de aditivos inertes. Estas pequeñas cantidades no proporcionan siempre el resultado deseado (por ejemplo, reducción de los compuestos de azufre, nitrógeno y/o metales).

Como contraste, los compuestos catalíticos basados en el presente producto catalítico pueden incluir grandes cantidades tales como 30% en peso como mínimo e incluso más de 50% en peso de partículas de aditivos inertes manteniendo, no obstante, una actividad de conversión cinética elevada (por ejemplo, un mínimo de 2, tal como de 2 a 3) para todo el compuesto catalizador en general. Por lo tanto, los productos catalizadores de FCC según la presente invención son particularmente útiles en la formación de compuestos catalizadores efectivos en cuanto a costes por el tratamiento de materiales de alimentación que contienen altos niveles de metales contaminantes (Ni y V), azufre y/o nitrógeno. La mezcla física de catalizador y aditivos diluyentes inertes puede contener 30, incluso 50 y en algunos casos más de 60% en peso de aditivo. El segundo material en partículas puede tener una actividad de conversión cinética menor de 1.

El presente producto catalizador puede ser utilizado también en combinación con catalizadores convencionales FCC (por ejemplo, composiciones de una zeolita o de un componente activo de tipo ZSM, matriz activa, arcilla y matriz aglomerante). Por ejemplo, se pueden introducir pequeñas cantidades del producto catalizador de la presente invención en el FCCU para activar sistemas catalizadores con actividad de conversión menor de 3, normalmente menor de 2,5 (por ejemplo, 2,0-2,5) circulando por el FCCU.

Los ejemplos siguientes tienen carácter ilustrativo y no están destinados a constituir limitación de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes y porcentajes lo son en peso si no se indica lo contrario.

TABLA 1

Características del producto de alimentación

	Típico
API	15-35
Azufre, % en peso	0,01-4
Nitrógeno total, ppm	0,02-0,3
Nitrógeno básico, ppm	0,008-0,1
Carbono Conradson, % en peso	0-6
Factor K	11-12,5
Destilación, 10%, °C	145-315
Destilación, 50%, °C	315-485
Destilación, 90%, °C	430-650

ES 2 296 921 T3

Ejemplo comparativo 1

70% REY + 30% aglomerante sol de alúmina

5 Se preparó un lote de 6.000 partes añadiendo 8.571 partes (1.800 partes en base a alúmina) de sol de alúmina a 13.125 partes (4.200 partes en base a sílice-alúmina) de emulsión de zeolita REY. La mezcla fue sometida a molturación en húmedo para reducir el tamaño de las partículas a un tamaño promedio de partículas de 1-2 micras aproximadamente, siendo secada por pulverización.

10 El producto secado por pulverización fue calcinado a continuación para el curado del aglomerante y a continuación fue lavado utilizando solución de sulfato amónico para eliminar la sosa.

El catalizador resultante tenía DI = 4, volumen de poros (PI) de 0,36 g/cc y una densidad promedio en volumen de 0,69 gramos/cc.

15 Ejemplo comparativo 2

72,5% REY + 27,5% aglomerante sol de alúmina

20 Se preparó un lote de 6.000 partes añadiendo 7.857 partes (1.650 partes en base a alúmina) de sol de alúmina a 13.594 partes (4.350 partes en base a sílice-alúmina) de emulsión de zeolita REY. La mezcla fue sometida a molturación en húmedo para reducir el tamaño de partículas a un tamaño promedio de partículas de 1-2 micras, sometiéndose después a secado por pulverización.

25 El producto secado por pulverización fue calcinado a continuación para el curado del aglomerante y a continuación fue lavado utilizando solución de sulfato amónico para eliminar la sosa.

El catalizador resultante tenía DI = 5, PI de 0,43 y una densidad promedio en volumen de 0,66 gramos/cc.

30 Ejemplo 3

75% REY + 25% aglomerante sol de alúmina

35 Se preparó un lote de 6.000 partes añadiendo 7.142 partes (1.500 partes en base a alúmina) de sol de alúmina a 14.063 partes (4.500 partes en base a sílice-alúmina) de emulsión de zeolita REY. La mezcla fue sometida a molturación en húmedo para reducir el tamaño de partículas y sometida a secado por pulverización.

40 El producto secado por pulverización fue calcinado a continuación para el curado del aglomerante y a continuación fue lavado utilizando solución de sulfato amónico para eliminar la sosa.

El catalizador resultante tenía DI = 15, PI de 0,46 y una densidad promedio en volumen de 0,62 gramos/cc.

Ejemplo 4

45 *75% USY + 25% aglomerante sol de alúmina*

Se preparó un lote de 6.000 partes por añadidura de 7.143 partes (1.500 partes en base a alúmina) de sol de alúmina a 14.516 partes (4.500 partes en base a sílice-alúmina) de emulsión de zeolita USY. La mezcla fue sometida a molturación en húmedo para reducir el tamaño de partículas y sometida a secado por pulverización.

50 El producto secado por pulverización fue calcinado a continuación para el curado del aglomerante y a continuación fue lavado utilizando solución de sulfato amónico para eliminar la sosa.

El catalizador resultante tenía DI = 2, PI de 0,33 y una densidad promedio en volumen de 0,70 gramos/cc.

55 Ejemplo comparativo 5

75% NaY + 25% aglomerante sol de sílice

60 Se preparó un lote de 8.000 partes añadiendo 5.506 partes (1.500 partes en base a sílice) de solución de silicato sódico a 14.063 partes (4.500 partes en base a sílice-alúmina) de una emulsión de zeolita NaY sometida a molturación en húmedo. La emulsión fue mezclada con una solución de ácido sulfúrico al 20% en una bomba de mezcla de elevado esfuerzo de cizalladura. Se utilizó suficiente ácido a efectos de crear un sol de sílice ácido y para acidificar la zeolita al mismo tiempo, provocando que la emulsión de sol resultante tuviera un tiempo de gel de 30 minutos y un pH de < 3,5. El emulsión de sol fue secado por pulverización antes de que tuviera lugar la gelificación. El producto secado por pulverización fue sometido a continuación a lavado utilizando una solución de sulfato amónico para eliminar la sosa y fue secado a 250°F. El catalizador resultante tenía DI = 9, PI de 0,58 y una densidad promedio en volumen de 0,56 gramos/cc.

ES 2 296 921 T3

Ejemplo comparativo 6

75% USY + 25% aglomerante sol de sílice

5 Se preparó un lote de 8.000 partes por añadidura de 5.506 partes (1.500 partes en base a sílice) de una solución de silicato sódico a 15.106 partes (4.500 partes en base a alúmina sílice) de una emulsión de zeolita USY sometida a molturación en húmedo. La emulsión fue mezclada con una solución de ácido sulfúrico al 20% en una bomba de mezcla con alta cizalladura. Se utilizó suficiente ácido a efectos de crear un sol de sílice ácido y para acidificar la zeolita al mismo tiempo, para provocar que la emulsión del sol tuviera un tiempo de gelificación de 30 minutos y pH
10 < 3,5. La emulsión del sol fue secada por pulverización antes de que tuviera lugar la gelificación. El producto secado por pulverización fue sometido a lavado a continuación utilizando una solución de sulfato amónico para eliminar la sosa y se secó a 250°F. El catalizador resultante tenía DI = 6, PI de 0,50 y una densidad promedio en volumen de 0,56 gramos/cc.

15 Ejemplo comparativo 7

75% REY + 25% aglomerante sol de sílice

20 Se preparó un lote de 8.000 partes por añadidura de 5.506 partes en su propio estado (1.500 partes en base a sílice) de solución de silicato sódico a 15.614 partes en su estado (4.500 partes en base a alúmina de sílice) de una emulsión de zeolita REY sometida a molturación en seco. La mezcla fue pasada contra una solución de ácido sulfúrico al 20% en una bomba de mezcla de alta cizalladura. Se utilizó suficiente ácido a efectos de crear un sol de sílice ácido y para acidificar la zeolita al mismo tiempo. La emulsión del sol resultante tenía un tiempo de gelificación de 30 minutos y un pH <3,5. La emulsión del sol fue secada por pulverización antes de que tuviera lugar la gelificación. El producto
25 secado por pulverización fue lavado a continuación utilizando una solución de sulfato amónico para eliminar la sosa y se secó en horno. El catalizador resultante tenía DI = 9 y una densidad promedio en volumen de 0,57 gramos/cc.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 296 921 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador adecuado para su utilización en craquización de un producto de alimentación de hidrocarburos que comprende partículas que consisten esencialmente en:
- a) más de 70 por ciento en peso de zeolita de tipo Y; y
 - b) el resto consiste esencialmente en una matriz de alúmina formada a partir de un sol de alúmina;
- 10 de manera que dicho catalizador adopta forma de partículas que tienen un diámetro promedio de 50 a 150 micras, tiene una actividad de conversión cinética de valor mínimo 3, y un índice de desgaste Davison de menos de 20.
2. Catalizador, según la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene un área superficial superior a 500 m²/g.
- 15 3. Catalizador, según la reivindicación 1 ó 2, en el que las partículas de catalizador tienen un volumen de poros H₂O superior 0,32 cc/g.
4. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la zeolita se encuentra presente en 70 a 90 por ciento en peso.
- 20 5. Catalizador, según la reivindicación 4, en el que la zeolita es como mínimo 80 por ciento en peso de dichas partículas.
- 25 6. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita se selecciona entre REY, REUSY, CREY y CREUSY.
7. Catalizador, según la reivindicación 6, en el que la zeolita es zeolita CREY.
- 30 8. Compuesto catalizador utilizable en la craquización de un producto de alimentación de hidrocarburos que consiste esencialmente en:
- a) un primer material en partículas compuesto por más de 70 por ciento en peso de zeolita de tipo Y, consistiendo el resto esencialmente en una matriz de alúmina formada a partir de un sol de alúmina; de manera que dicho primer material en partículas tiene un diámetro promedio de 50 a 150 micras; una actividad de conversión cinética como mínimo de valor 3; y un índice de desgaste Davison menor de 20; y
 - b) un segundo material en partículas que tiene una actividad de conversión cinética menor de 3;
- 40 teniendo dicho compuesto catalizador una actividad de conversión cinética de 2 a 3.
9. Compuesto, según la reivindicación 8, en el que el primer material en partículas tiene un área superficial superior a 500 m²/g y un volumen de poros H₂O superior a 0,32 cc/g.
- 45 10. Compuesto, según la reivindicación 8 ó 9, en el que la zeolita del primer material en partículas es seleccionado entre tipos de zeolita REY, REUSY, CREY y CREUSY.
11. Compuesto, según la reivindicación 10, en el que la zeolita del primer material en partículas es una zeolita CREY.
- 50 12. Compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el segundo material en partículas tiene una actividad de conversión cinética menor de 1.
13. Compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el segundo material en partículas es un aditivo FCC seleccionado entre promotores de combustión, pasivadores de níquel, pasivadores de vanadio, agentes de reducción de azufre, agentes de reducción de nitrógeno o mezclas de los mismos.
- 55 14. Compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que el primer material en partículas tiene zeolita como mínimo en 80 por ciento en peso de dichas partículas.
- 60
- 65