

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
3 de enero de 2014 (03.01.2014)

W I P O I P C T

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/001587 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
BOU 29/08 (2006.01) **C10G 11/05** (2006.01)
BOJ 37/00 (2006.01) **BOJ 37/30** (2006.01)
BOU 37/10 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES20 13/000 152

(22) Fecha de presentación internacional:
24 de junio de 2013 (24.06.2013)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201231021 29 de junio de 2012 (29.06.2012) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (66%)** [ES/ES]; c/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; Centro de Transferencia de Tecnología-UPCT, Camino de Vera s/n°, 46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **CORMA CANÓS, Avelino**; Centro de Transferencia de Tecnología-UPCT, Camino de Vera, s/n°, 46022 Valencia (ES). **MARTÍNEZ SÁNCHEZ, M^a Cristina**; Centro de Transferencia de Tecnología-UPCT, Camino de Vera, s/n°, 46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**; C/ Los Madroños 23, Velilla de San Antonio, 28891 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: CATALYTIC CRACKING OF ORGANIC COMPOUNDS, USING A MODIFIED Y ZEOLITE

(54) Título : CRAQUEO CATALÍTICO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS UTILIZANDO UNA ZEOLITA Y MODIFICADA

(57) Abstract: The invention relates to a method, in the absence of hydrogen, for the catalytic cracking of organic compounds using a zeolitic material, modified Y zeolite. In said cracking method, the modified zeolitic material can be the sole zeolitic component or can be combined with at least one second zeolitic component. The catalytic cracking method of the invention comprises at least the following steps: a) introducing at least one first zeolitic material, modified zeolite, into a reactor; b) supplying the reactor with at least one organic compound; c) leaving the modified zeolitic material and the organic compound in contact with one another for the time necessary for the reaction to occur.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento, en ausencia de hidrógeno, de craqueo catalítico de compuestos orgánicos utilizando un material zeolítico, zeolita Y modificada. En dicho proceso de craqueo el material zeolítico modificado puede estar presente como el único componente zeolítico, o combinado con al menos un segundo componente zeolítico. El procedimiento de craqueo catalítico al que se refiere la presente invención comprende al menos los siguientes pasos: a. introducir al menos un primer material zeolítico, zeolita modificada, en el interior de un reactor, b. alimentar el reactor con al menos un compuesto orgánico, c. dejar en contacto el material zeolítico modificado y el compuesto orgánico el tiempo necesario para que se produzca la reacción.



WO 2014/001587 A1

CRAQUEO CATALÍTICO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS UTILIZANDO UNA ZEOLITA Y MODIFICADA

DESCRIPCIÓN

5

Campo técnico de la invención

Catalizadores de craqueo catalítico.

10 Estado de la técnica anterior a la invención

La tendencia general en procesos catalíticos, entre ellos los pertenecientes al campo del refino, es la reducción de costes gracias al aumento de la actividad de los catalizadores empleados, y especialmente a la optimización de su selectividad

- 15 "Marcilly, C, *Journal of Catalysis* 216, 47 (2003)". Por otra parte, los procesos de conversión cobran mayor importancia debido a la disminución del consumo de fuel pesado. Está previsto que el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) siga siendo el principal proceso de conversión de destilados de vacío, gracias a su gran capacidad de procesado y a su flexibilidad, que permite dirigir su producción a
- 20 gases (propileno y butenos), gasolina o diesel, con modificaciones mínimas de la unidad o de las condiciones de operación (A. Corma, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 29).

- El consumo mundial de combustibles líquidos sigue aumentando, pero la demanda
- 25 está cambiando en los últimos años, con un claro incremento en la demanda de diesel y una disminución en la de gasolina. Esta tendencia está mucho más marcada en el mercado europeo "Hydrocarbon Processing vol 82, n°9 p47 (2003)". También la demanda de olefinas ligeras para la industria petroquímica está en continuo crecimiento "Marcilly C, *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, 37 (2001);
- 30 "Hydrocarbon Processing vol. 80, n°6 p 23, (2001)". El craqueo catalítico fluido o su variante, el craqueo catalítico profundo (DCC), junto con el craqueo con vapor, son las unidades que más contribuyen a la producción de olefinas C_3 - C_5 . Especialmente el craqueo catalítico produce gran cantidad de propileno, una de las olefinas más demandadas. Además, el FCC contribuye aproximadamente al 30% de la corriente de

gasolina en la refinería, y en este momento en el que existe, sobre todo en Europa, un exceso de producción global de gasolina, es posible aumentar la selectividad a propileno de la unidad de FCC a costa de una mayor conversión de la fracción de gasolina, optimizándose así el rendimiento económico de la unidad.

5

Por otra parte, la fracción diesel obtenida por FCC tiene un bajo índice de cetano, debido a su elevado contenido de compuestos aromáticos, especialmente de poliaromáticos. Debido a la capacidad de procesamiento de la unidad de FCC sería de gran interés, especialmente desde el punto de vista económico, poder mejorar la

10 calidad de dicha fracción durante el propio proceso. Existe, por tanto, la necesidad de desarrollar una nueva generación de catalizadores de FCC que proporcione una buena conversión de las fracciones pesadas a combustibles líquidos de bajo contenido en aromáticos, y que al mismo tiempo maximicen la producción a destilados ligeros, especialmente propileno (*W. Vermeiren, J.-P. Gilson, Topics in Catalysis 52 (2009)*

15 *1131-1161*).

A principio de los años 1960, la zeolita Y sustituyó a la sílice-alúmina amorfa como componente activo en los catalizadores de FCC, y desde entonces sus propiedades se han ido optimizando de forma progresiva, aumentando su actividad y ajustando su

20 selectividad, intentando adaptar la producción a las necesidades del mercado. Estas mejoras se han conseguido estabilizando y ultra-estabilizando la zeolita Y mediante la introducción de tierras raras (RE) y/o mediante procesos de desaluminización por tratamientos hidrotérmicos combinados con tratamientos ácidos, todos ellos procedimientos bien conocidos en el Estado de la Técnica.

25

Por otra parte, se ha propuesto la sustitución de la zeolita Y por nuevas zeolitas de poro grande como la ZSM-20, Beta, Omega, L, o Mordenita (véase *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 1001, J. Catal. 165 (1997) 102, Stud. Surf. Sci. Catal. 46 (1989) 115, US5314612, EP489324, US474292, US4137152, EP350331, FR2661621*).

30

En *EP 1,445,297* se describe el uso de la zeolita ITQ-21, una zeolita tridimensional de poro grande con una estructura muy abierta, la cual es más activa en la conversión de un gasoil de vacío y más selectiva a propileno que una zeolita USY comercial ultra-estabilizada. En *WO2008/014920* se muestra que la zeolita ITQ-33, con poros extra-

grandes de 18MR (12.2 Å) y canales de 10MR de poro medio interconectados, produce simultáneamente elevados rendimientos a diesel y a olefinas ligeras, especialmente a propileno. Sin embargo, la aplicación práctica de estos nuevos materiales se encuentra limitada debido a su elevado coste de fabricación.

5

La producción de propileno en el FCC puede incrementarse modificando las condiciones de operación de la unidad, como por ejemplo aumentando la temperatura del reactor. Sin embargo esta solución produce un aumento importante en gases, y en especial del no deseado gas seco. Mediante el empleo de nuevas composiciones de catalizadores que conlleven la utilización de mezclas de zeolitas se obtienen mejores resultados. El uso de la zeólita ZSM-5 como aditivo en catalizadores de FCC conduce a un aumento en las olefinas C₃ y C₄ (véase por ejemplo US-3758403, US-3769202; US-3894931; US-3894933; US-3894934; US-3926782; US-4309280; US-4309279; US-437458 y Buchanan, J.S. y Adewuyi, Y.G., *Applied Catalysis: A General*, 134, 247 (1996); Madon, R.J., *Journal of Catalysis* 129 (1), 275 (1991). Sin embargo, se sabe que la introducción de zeolita ZSM-5 tiene poca o ninguna influencia sobre la conversión total "*Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, 499 (1993)").

10
15

La desilicación controlada en medio básico está descrita en la bibliografía como un proceso económico y efectivo, que genera mesoporosidad adicional en estructuras microporosas zeolíticas (véase Groen *et al.*, *Micro. Meso. Mater.* 69 (2004) 29, Perez-Ramirez *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2530). En WO2008/147190 se describe la preparación de una zeolita mordenita mesoporosa mediante un tratamiento alcalino que genera mesoporosidad por extracción de silicio. Los tratamientos alcalinos se pueden utilizar de forma independiente, o en combinación con otros tratamientos post-síntesis. Por ejemplo, llevar a cabo de forma secuencial tratamientos básicos y ácidos puede ser un modo efectivo de mejorar el comportamiento catalítico de un material zeolítico modificado. El tratamiento básico crea mesoporos, mientras que el tratamiento ácido disuelve las especies extra-red, ricas en aluminio, y modifica la acidez superficial de la muestra (véase, entre otros, Fernandez *et al.*, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 6224, Verboekend *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14193, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1331).

20
25
30

Lo que se ha observado según el procedimiento de la presente invención es que catalizadores que contienen zeolitas Y modificadas, con mesoporosidad adicional y estabilizadas mediante intercambio con tierras raras (RE) y/o tratamiento hidrotérmico, son más selectivas a la fracción de diesel y producen una fracción de gases LPG más olefínica que una zeolita comercial de igual actividad. Además, la fracción de diesel obtenida contiene menos poliaromáticos y estos catalizadores convierten en mayor medida la fracción pesada de Fondo, con punto de ebullición superior a 482°C.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

La presente invención describe un procedimiento de craqueo de compuestos orgánicos y, de manera preferente, de fracciones de hidrocarburos derivados del petróleo o sintéticas, en ausencia de hidrógeno, utilizando un material zeolítico modificado, cuya estructura se caracteriza por la presencia de mesoporosidad adicional generada mediante un tratamiento básico controlado.

Además, en dicho proceso de craqueo el material zeolítico modificado puede estar presente como el único componente zeolítico, o combinado con al menos un segundo componente zeolítico.

20

La presente invención se refiere a un proceso de craqueo catalítico en ausencia de hidrógeno de compuestos orgánicos que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- a. introducir al menos una zeolita Y modificada, en el interior de un reactor,
- b. alimentar el reactor con al menos un compuesto orgánico,
- c. dejar en contacto la zeolita Y modificada y el compuesto orgánico el tiempo necesario para que se produzca la reacción,

En dicho proceso, la zeolita Y modificada puede presentar mesoporosidad y se prepara preferentemente a partir de al menos un precursor en contacto con una solución acuosa básica y al menos un tratamiento hidrotérmico. La preparación de la zeolita Y puede comprender, además, al menos un proceso de intercambio iónico.

Las zeolitas utilizadas como precursores de la zeolita modificada utilizada en el

proceso de la presente invención son aquellas que presentan una estructura microporosa tipo FAU, según la nomenclatura IUPAC. En el Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W.M. Merier, D.H. Olson, Sixth revised edition ed.; Elsevier, B.V.: 2007) se puede encontrar toda la información relacionada con esta

5 estructura.

El material precursor de la zeolita modificada usada en el proceso de la presente invención puede ser una zeolita Y en su forma ácida (HY), una zeolita Y en su forma estabilizada, en la cual la estabilización se haya llevado a cabo mediante el

10 intercambio iónico con cationes multivalentes como por ejemplo las tierras raras (REY), o ultra-estabilizada (USY), en la cual la ultra-estabilización se haya llevado a cabo mediante por desaluminización parcial mediante tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 500°C, tratamientos hidrotérmicos combinados con tratamientos ácidos, o mediante una combinación de los métodos anteriores. Todos

15 estos procedimientos de modificación son conocidos y están bien descritos en el Estado de la Técnica (véase por ejemplo *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 137, por Hermán Van Bekkum, pag. 267-268).

Según una realización preferente, el precursor de la zeolita modificada está

20 seleccionado entre zeolita Y, zeolita Y estabilizada, zeolita Y ultraestabilizada y combinaciones de las mismas. Además, de manera preferente, dicho precursor tiene una relación sílice/alúmina molar entre 3:1 y 100:1, preferentemente entre 4:1 y 75:1, y más preferentemente entre 4.2:1 y 50:1.

Según una realización particular, la zeolita modificada se puede preparar a partir de su precursor por contacto con una solución acuosa básica, preferentemente una solución acuosa de NaOH. Cuando el precursor presenta una relación sílice/alúmina molar inferior a 8:1, se llevará a cabo de forma preferente un tratamiento ácido previo al

25 tratamiento básico. De forma preferente, el tratamiento ácido se llevará a cabo

30 mediante una solución de H₄EDTA, con el fin de aumentar la relación molar sílice/alúmina a valores $\geq 8:1$. Para optimizar el efecto del tratamiento acuoso alcalino se puede añadir especies orgánicas nitrogenadas, preferentemente bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), a la solución alcalina, y/o se puede llevar a cabo tratamientos ácidos antes o después del tratamiento básico. La introducción de

especies orgánicas nitrogenadas en la solución acuosa básica se prefiere cuando el precursor presenta una relación sílice/alúmina molar $> 12:1$. La ejecución de un tratamiento ácido tras la modificación básica, preferentemente utilizando una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, se prefiere en el caso de que la modificación básica se lleve a
5 cabo en ausencia de especies orgánicas nitrogenadas. Para más variantes y detalles en cuanto a la preparación de la zeolita Y modificada (*Verboekend et al., Adv. Funct. Mater.* 22(5) (2012) 916-928).

Según una realización particular, dicho proceso de craqueo catalítico de compuestos
10 orgánicos puede comprender, además del material zeolítico Y modificado, la utilización de un segundo material zeolítico.

Según lo expuesto anteriormente, el material zeolítico Y modificado, utilizado en el procedimiento de la presente invención, puede formar parte como único componente
15 zeolítico de catalizadores de craqueo catalítico de compuestos orgánicos, o también puede combinarse con uno o más componentes zeolíticos.

Según una realización particular, el segundo material zeolítico que se combina con la zeolita Y modificada está seleccionado entre zeolitas con estructuras que contienen
20 poros delimitados por anillos seleccionados entre anillos de 14 miembros, anillos de 12 miembros, anillos de 10 miembros y combinaciones de los mismos. De manera preferente puede estar seleccionado entre CIT-5, UTD-1, zeolita Beta, ITQ-7, zeolita Y, SSZ-33; NU-86; ZSM-5, SAPO-11, MCM-22 y combinaciones de los mismos, y de manera más preferente está seleccionado entre zeolita Beta, zeolita Y, ZSM-5 y
25 combinaciones de las mismas.

Según esta realización particular, el primer material zeolítico Y modificado y el segundo material zeolítico pueden estar presentes en la misma partícula de catalizador o en partículas separadas. En ambos casos la composición de los
30 productos de craqueo está determinada por el efecto combinado de los distintos componentes zeolíticos. El material zeolítico Y modificado puede estar incorporado en una matriz a través de una mezcla formada por esta zeolita como único componente zeolítico, o esta zeolita más otra u otras zeolitas según se ha expuesto anteriormente,

además del aglomerante o binder y cualquier otro u otros aditivos convencionales en catalizadores de craqueo catalítico, como por ejemplo caolín, sílice, alúmina.

Según una realización particular en la que dicho proceso de craqueo catalítico
5 comprende el uso de un segundo material zeolítico además de la zeolita modificada, este segundo material zeolítico se puede emplear en una proporción en peso comprendida en el intervalo de 2 a 80% con respecto al primer material zeolítico.

Tal y como se ha comentado anteriormente, y según otra realización particular de la
10 presente invención, el primer material zeolítico, la zeolita Y modificada, podría modificarse mediante procesos de intercambio iónico, intercambios iónicos que podrían ser parciales o completos. Preferentemente, los iones involucrados en el intercambio iónico están seleccionados entre cationes divalentes, cationes trivalentes, cationes pertenecientes al grupo de las tierras raras (RE) y combinaciones de los
15 mismos, preferentemente tierras raras.

Según una realización particular, el proceso catalítico de la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 400 a 800°C, preferentemente de 450 a 650°C.

20

El proceso de craqueo catalítico descrito en la presente invención es un proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos en ausencia de hidrógeno.

Según una realización particular de la presente invención, dichos compuestos
25 orgánicos comprenden al menos una fracción de hidrocarburo.

Según otra realización particular, esta fracción de hidrocarburo puede derivar del petróleo, derivar de biomasa o ser sintética.

30 El procedimiento de craqueo catalítico de la presente invención puede ser utilizado de manera preferente en procedimientos de craqueo catalítico profundo (DCC) y procedimientos de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).

Breve descripción de las Figuras

Figura 1: a) Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de una zeolita USY comercial CBV300 (Zeolyst) y de la zeolita modificada según el procedimiento detallado en el
5 ***Ejemplo 1. En el recuadro insertado en la figura principal se muestra la distribución BJH de tamaño de mesoporo. b) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la zeolita comercial CBV300 y de la zeolita modificada según el procedimiento detallado en el Ejemplo 1. La barra de escala es aplicable a las dos imágenes.***

10 **Ejemplos**

A continuación se muestran ejemplos que ilustran el cuerpo de esta invención.

Ejemplo 1: Preparación de una zeolita USY modificada

15

30 g de CBV300 (Zeolyst International, relación sílice:alúmina 5.1:1) se contactan con una disolución de 14.4 g of H₄EDTA en 450 cm³ de agua destilada, en condiciones de agitación vigorosa, a 100°C durante 24 h. A continuación el sólido se separa de la solución usando un método estándar: la suspensión se enfría, se filtra, se lava con
20 agua destilada y se seca a 65°C durante la noche.

20 g del sólido resultante se someten a un tratamiento básico en una disolución de 2.4 g de NaOH en 600 cm³ de agua destilada, a 65°C durante 30 minutos en condiciones de agitación vigorosa. El sólido resultante se separa de la solución siguiendo en
25 procedimiento descrito en el párrafo anterior, y 15 g de este sólido se tratan en condiciones de agitación vigorosa a 100°C durante 6 horas con una disolución de 9.2 g de Na₂H₂EDTA en 225 cm³ de agua destilada. Finalmente el sólido se separa del líquido y se somete a un proceso de intercambio iónico en una solución 0.1 M de NH₄NO₃ durante 12 h.

30

Ejemplo 2: Tratamiento hidrotérmico de la zeolite modificada.

La zeolita modificada, obtenida según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 ha sido calcinada en una mufla, pura y en forma de polvo, en una atmósfera 100% de vapor de agua, a 750°C durante 5 horas.

5 Ejemplo 3: Intercambio con RE de la zeolite modificada, y tratamiento hidrotérmico de la zeolita modificada intercambiada con RE.

La zeolita modificada, obtenida según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se ha sometido a un proceso de intercambio iónico, en condiciones de agitación vigorosa y de reflujo, con una solución acuosa 0.1 M de RECl_3 , a 80°C durante 2 h. La relación en peso utilizada de disolución a zeolita es de 10. A continuación el sólido se separa por filtrado, se lava con agua desionizada hasta eliminación total de cloruros y se seca a 100°C durante una noche. El sólido obtenido se calcina en mufla a 500°C durante 3 h. Este procedimiento se repite una segunda vez, obteniéndose un sólido final con un contenido en RE del 3.5% en peso, referido al REO. Finalmente, el sólido resultante se calcina en una mufla, puro y en forma de polvo, en una atmósfera 100% de vapor de agua, a 800°C durante 5 horas.

20 Ejemplo 4. Craqueo catalítico de un gasoil de vacío en presencia de un catalizador que contiene la zeolita modificada descrita en el Ejemplo 2.

Para este ejemplo se ha preparado un catalizador, CAT.A, con la zeolita modificada descrita en el Ejemplo 2. La zeolita se pastilla, se rompe y se tamiza, tomándose la fracción entre 0.59 y 0.84 mm en diámetro. 0.5 g de esta muestra se ha mezclado con SiO_2 (2.5 g) tamizada a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm, y esta mezcla se ha calcinado "in-situ" durante 3 horas a 540°C en flujo de aire (100 ml/min).

La reacción de craqueo catalítico de un gasoil de vacío, cuyas propiedades más importantes se incluyen en la Tabla 1, se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo del tipo "Microactivity Test" (MAT), a 510°C, 30 segundos de tiempo de alimentación, y a distintas relaciones catalizador/alimentación expresadas en peso de zeolita / peso de alimento (CAT/OIL).

Tabla 1: Propiedades del gasoil de vacío.

Densidad (15°C) g ce ⁻¹	0.9172
Punto de anilina (°C)	79.2
Azufre (% en peso)	1.65
Nitrógeno (ppm)	1261
Na (ppm)	0.18
Cu (ppm)	< 0.1
Fe (ppm)	0.30
Ni (ppm)	0.2
V (ppm)	0.40
ASTM D-1160 (°C)	
5%	319
10%	352
30%	414
50%	436
70%	459
90%	512
VABP (°C)	435
K (UOP)	11.82
Peso molecular Medio	407
Carbono aromático (% peso)	22.96
Carbono nafténico (% peso)	15.16
Carbono parafínico (% peso)	61.88

La tabla 2 muestra los rendimientos (interpolados) obtenidos con el CAT-A a una conversión total del 75%, conversión definida como la suma de los rendimientos a gasolina, diesel (LCO), gases y coque.

5

Tabla 2: Comparación de actividad y de rendimientos a conversión constante de 75%.

Catalizador	CAT-A	CAT-B	CAT-C	CAT-D
Conversión (%)	75.0	75.0	77.2	75
CAT/OIL	0.52	0.50	0.25	0.59
Rendimientos (%):				
Gasolina	33.9	33.6	36.3	33.6

Diesel	29.5	26.6	26.6	30.5
Gases	8.8	13.1	11.6	9.2
Coque	2.8	1.7	2.7	1.6
Fondo (482°C+)	1.0	1.8	1.6	2.2
Hidrógeno	0.1	0.1	0.1	0.1
Metano	0.3	0.4	0.3	0.3
Etano	0.2	0.3	0.2	0.3
Etileno	0.3	0.6	0.5	0.3
Propano	0.4	0.9	1.1	0.4
Propileno	2.3	3.2	2.4	2.4
Isobutano	2.1	3.6	3.6	2.1
n-Butano	0.4	0.7	0.8	0.4
T2-buteno	0.8	1.0	0.8	0.9
1-buteno	0.6	0.8	0.6	.7
Isobuteno	0.8	0.9	0.6	0.9
C2-buteno	0.6	0.8	0.6	0.7
Propileno/propano	5.4	3.4	2.1	5.3
Butenos/butanos	1.2	0.8	0.6	1.3

La Tabla 2 también recoge los resultados obtenidos en el craqueo catalítico de un gasoil de vacío con dos zeolitas USY comerciales, Zeolyst CBV760, con una celda unidad de 24.26 A, and Zeolyst CBV712, con una celda unidad de 24.36 A. Partiendo de estas zeolitas comerciales CBV760 (0.5 g) and CBV712 (0.5 g) se han preparado dos catalizadores, CAT-B y CAT-C respectivamente, mezclando las zeolitas con sílice tal y como se ha descrito para preparar el CAT-A.

Los resultados muestran que el catalizador CAT-A, que contiene la zeolita modificada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, y cuyo uso se reivindica en esta patente, con una actividad similar a la del catalizador CAT-B, produce más gasolina, y especialmente más diesel y menos gases que CAT-B. Además CAT-A es más activo para la conversión de la fracción más pesada o Fondo, con punto de ebullición superior a 482°C. Por otra parte, la fracción gaseosa obtenida con el CAT-A contiene menos gases secos y la fracción LPG (C3+C4) es más olefínica que la obtenida con el CAT-B.

Los resultados presentados en la Tabla 2 también muestran que el catalizador CAT-A, aunque menos activo, produce más diesel y menos gases, y convierte mayor proporción de la fracción pesada o Fondo que el catalizador CAT-C. La fracción

5 gaseosa obtenida con CAT-C contiene más gas seco y la fracción LPG es menos olefínica que la obtenida con CAT-A.

Ejemplo 5: Craqueo catalítico de un gasoil de vacío en presencia de un catalizador que contiene la zeolita modificada descrita en el Ejemplo 3.

10

Para este ejemplo se ha preparado un catalizador CAT-D con la zeolita modificada descrita en el Ejemplo 3. La zeolita se pastilla, se rompe y se tamiza, tomándose la fracción entre 0.59 y 0.84 mm en diámetro. 0.5 g de esta muestra se ha mezclado con SiO_2 (2.5 g) tamizada a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm, y esta mezcla se ha

15 calcinado "in-situ" durante 3 horas a 540°C en flujo de aire (100 ml/min).

La reacción de craqueo catalítico de un gasoil de vacío, cuyas propiedades más importantes se incluyen en la Tabla 1, se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo del tipo "Microactivity Test" (MAT), a 510°C, 30 segundos de tiempo de alimentación, y

20 a distintas relaciones catalizador/alimentación expresadas en peso de zeolita / peso de alimento (CAT/OIL).

Los resultados catalíticos, comparados en la Tabla 2 con los obtenidos con los catalizadores CAT-A, CAT-B y CAT-C, muestra el que catalizador CAT-D, que contiene la zeolita modificada reivindicada en esta patente preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, produce más gasolina, pero especialmente más diesel y menos gases que el catalizador CAT-B, basado en una zeolita USY comercial, si comparamos los rendimientos a una misma conversión de 75%. Por otra

25 parte, el catalizador CAT-D produce incluso más diesel que el catalizador CAT-A, que contiene la zeolita modificada descrita en el Ejemplo 2 y cuyo uso también se reivindica en esta patente. Finalmente, la fracción de productos gaseosos obtenidos con el catalizador D contiene menos gas seco y su fracción LPG es más olefínica que la fracción de gases obtenida con el catalizador CAT-B. Los resultados recogidos en la

30

Tabla 2 muestran también que el catalizador CAT-D, aunque menos activo, produce más diesel y menos gases que el catalizador CAT-C, y la fracción de gases obtenidos con el CAT-C contiene más gas seco y una fracción LPG menos olefínica que la obtenida con el catalizador CAT-D.

5

Ejemplo 6: Craqueo catalítico de un gasoil de vacío en presencia de un catalizador que contiene la zeolita modificada en combinación con una zeolita ZSM-5.

- 10 En este ejemplo se compara la actividad y selectividad obtenidas en el craqueo de un gasoil de vacío con dos catalizadores, CAT-E y CAT-F (Tabla 3). El catalizador CAT-E se ha preparado igual que el catalizador CAT-A (según procedimiento descrito en Ejemplo3), pero contiene la zeolita modificada preparada según el Ejemplo 2 en combinación con una zeolita ZSM-5 comercial de relación Si/Al de 40 (CBV8020 de
- 15 Zeolyst Int.), en relación zeolita modificada/ZSM-5 de 1:0.1 en peso. El catalizador CAT-F se ha preparado igual que el catalizador B (según procedimiento descrito en Ejemplo3), pero combina la zeolita USY CBV760, con una zeolita ZSM-5 comercial de relación Si/Al de 40 (CBV8020 de Zeolyst Int.), en relación CBV760/ZSM-5 de 1:0.1 en peso.

20

Tanto para el catalizador CAT-E como para el CAT-F las zeolitas se han dispuesto en un solo lecho, y la reacción se ha llevado a cabo en las condiciones experimentales detalladas en el Ejemplo 3.

- 25 *Tabla 3: Comparación de actividad y selectividad a conversión total constant de 75%.*

Catalizador	CAT-E	CAT-D
Conversión (%)	75	75
CAT/OIL	0.44	0.42
Rendimientos (%):		
Gasolina	30.2	29.8
Diesel	28.6	25.5
Gases	13.9	13.4
Coque	2.4	2.3

14

Fondo (482°C+)	2.1	2.5
Hidrógeno	0.1	0.1
Metano	0.3	0.3
Etano	0.2	0.2
Etileno	0.7	1.0
Propano	1.1	1.4
Propileno	4.1	5.2
Isobutano	2.8	3.9
n-Butano	0.7	0.9
T2-buteno	1.2	1.3
1-buteno	0.9	0.9
Isobuteno	1.2	1.5
C2-buteno	0.9	0.9
Propileno/propano	3.9	3.8
Butenos/butanos	1.2	1.0

Los resultados obtenidos (Tabla 3) muestran que el catalizador CAT-E, basado en la combinación de la zeolita modificada, reivindicada en la presente patente, y una zeolita ZSM-5, produce más cantidad de gasolina y diesel, y una fracción LPG, perteneciente a los productos gaseosos, más olefínica que el catalizador CAT-F, preparado a partir de una combinación de zeolita USY CBV760 y una zeolita ZSM-5. Además, el catalizador CAT-E convierte en mayor medida la fracción de Fondo (con $T_b > 482^\circ\text{C}$), demostrando así la ventaja de un catalizador en el que se combina la zeolita modificada según el Ejemplo 2 y una ZSM-5, en comparación con un catalizador basado en la combinación de una zeolita USY comercial y una ZSM-5, en relación a la conversión de fondo.

Ejemplo 7. Calidad de los combustibles líquidos, gasolina y diesel, obtenidos mediante el craqueo catalítico de un gasoil de vacío utilizando los catalizadores CAT-A y CAT-D, que contienen las zeolitas modificadas descritas en los Ejemplos 2 y 3.

Los resultados recogidos en la Tabla 4 muestran que los catalizadores CAT-A, CAT-D, que contienen zeolita modificada según los Ejemplos 2 y 3, respectivamente, producen

una fracción de gasolina con menor contenido en aromáticos que la gasolina obtenida mediante el uso del catalizador CAT-B. El catalizador CAT-A, además, es más rico en i-parafinas.

- 5 Por otra parte, la mayor proporción de isoparafinas y la menor concentración de aromáticos se observa también cuando se comparan la calidad de la gasolina obtenida con los catalizadores E y F, en los que la zeolita modificada según el Ejemplo 2 y la USY comercial CBV760 se combinan con ZSM-5.

10

Tabla 4: Análisis PIONA de la gasolina obtenida.

Catalizador	CAT-A	CAT-B	CAT-D	CAT-E	CAT-F
Conversión (%)	74.0	75.2	75	78.1	78.9
Distribución (% peso)					
n-Parafinas	3.1	2.6	3.0	3.1	2.7
i-Parafinas	19.5	18.4	21.5	16.3	15.5
Olefinas	12.3	8.6	10.5	11.9	7.6
Naftenos	17.3	13.6	17.2	16.8	13.2
Aromáticos	45.2	55.5	44.7	48.5	59.6
Otros	2.8	1.3	3.1	3.4	1.3

En las tablas 5 y 6 se muestra la distribución de productos de la fracción diesel obtenida con los catalizadores CAT-A y CAT-D, reivindicados en el proceso de la presente patente y con el catalizador de referencia, basado en una USY comercial, CAT-D. Los catalizadores CAT-A y CAT-D producen un diesel con menor contenido en di- y triaromáticos, y mayor proporción de saturados y monoaromáticos, lo que supone un aumento de la calidad del diesel producido.

15

20

Tabla 5: Análisis por cromatografía bidimensional (GCxGC) de los productos líquidos obtenidos pertenecientes a la fracción diesel (C12-C20). Selectividad.

Catalizador	CAT-A	CAT-B	CAT-D
Conversión (%)	74.0	75.2	75.0
Selectividad (% peso)			
Saturados	32.7	28.0	33.7

Monoaromáticos	23.7	21.5	23.8
Diaromáticos	39.3	45.3	38.5
Triaromáticos	4.3	5.2	4.0

Tabla 6: Análisis por cromatografía bidimensional (GCxGC) de los productos líquidos obtenidos pertenecientes a la fracción diesel (C12-C20). Rendimientos.

Catalizador	CAT-A	CAT-B	CAT-D
Conversión (%)	74.0	75.2	75.0
Rendimiento (% peso)			
Saturados	9.7	7.4	10.3
Monoaromáticos	7.0	5.7	7.3
Diaromáticos	11.6	12.0	11.7
Triaromáticos	1.3	1.4	1.2

REIVINDICACIONES

1. Proceso de craqueo catalítico en ausencia de hidrógeno de compuestos orgánicos caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:
 - 5 a. introducir al menos una zeolita Y modificada, en el interior de un reactor,
 - b. alimentar el reactor con al menos un compuesto orgánico,
 - c. dejar en contacto la zeolita Y modificada y el compuesto orgánico el tiempo necesario para que se produzca la reacción,donde la zeolita Y modificada presenta mesoporosidad y se prepara a partir de al
10 menos un precursor en contacto con una solución acuosa básica y al menos un tratamiento hidrotérmico.
2. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 1, caracterizado porque la preparación de la zeolita Y modificada comprende, además, al
15 menos un proceso de intercambio iónico.
3. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el precursor de la zeolita modificada está seleccionado entre zeolita Y, zeolita Y estabilizada, zeolita Y ultraestabilizada y combinaciones de las
20 mismas.
4. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el precursor de la zeolita modificada tiene una relación molar sílice/alúmina comprendida entre 3:1 y 100:1.
25
5. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 4, caracterizado porque el precursor de la zeolita modificada tiene una relación molar sílice/alúmina comprendida entre 4:1 y 75:1.
- 30 6. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho proceso comprende al menos un segundo material zeolítico.
7. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 6,

caracterizado porque dicho segundo material zeolítico está seleccionado entre zeolitas con estructuras que contienen poros delimitados por anillos seleccionados entre 14, 12 y 10 miembros y combinaciones de las mismas.

- 5 8. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque dicho segundo material zeolítico está seleccionado entre CIT-5, UTD-1, zeolita Beta, ITQ-7, zeolita Y, SSZ-33, Nu-86, ZSM-5, SAPO-11, MCM-22 y combinaciones de los mismos.
- 10 9. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho segundo material zeolítico está seleccionado entre zeolita Beta, zeolita Y, ZSM-5, y combinaciones de las mismas.
10. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque el segundo material zeolítico se encuentra en una proporción en peso con respecto a la zeolita Y modificada de entre 2 y 80%.
- 15 11. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el intercambio iónico se lleva a cabo con iones seleccionados entre cationes divalentes, cationes trivalentes, tierras raras y combinaciones de los mismos.
- 20 12. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 11, caracterizado porque el intercambio iónico se lleva a cabo con tierras raras.
- 25 13. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque el intercambio iónico es completo.
14. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque el intercambio iónico es parcial.
- 30 15. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 400 y 800°C.

16. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 15, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 450 y 650°C.

17. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 5 1 a 16, caracterizado porque el compuesto orgánico comprende, al menos, una fracción de hidrocarburo.

18. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 18, caracterizado porque la fracción de hidrocarburo deriva del petróleo.

10

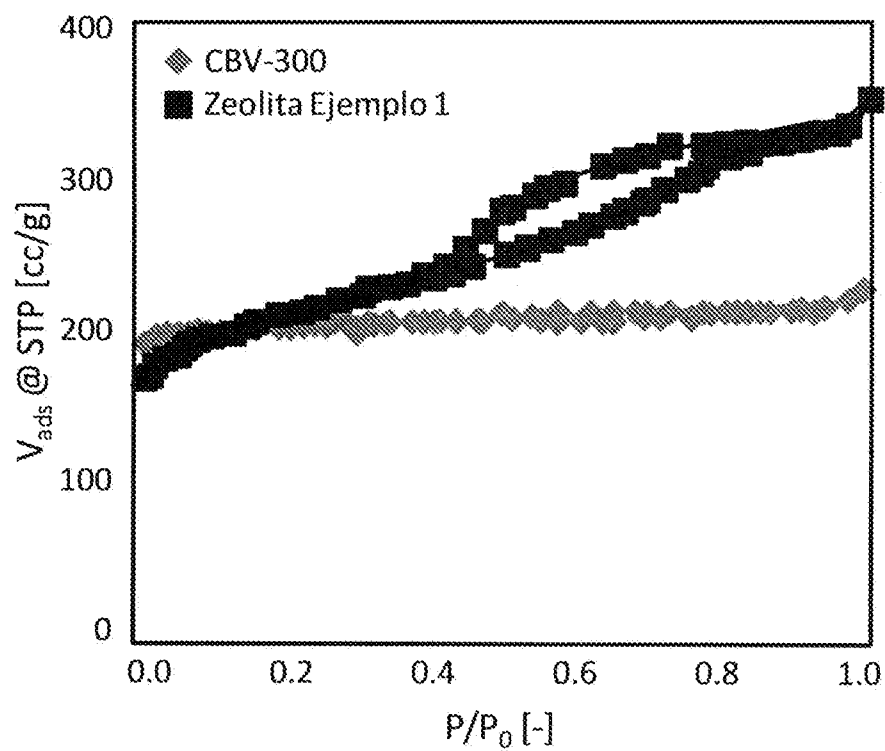
19. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 18, caracterizado porque la fracción de hidrocarburo deriva de la biomasa.

20. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según la reivindicación 18, 15 caracterizado porque la fracción de hidrocarburo es sintética.

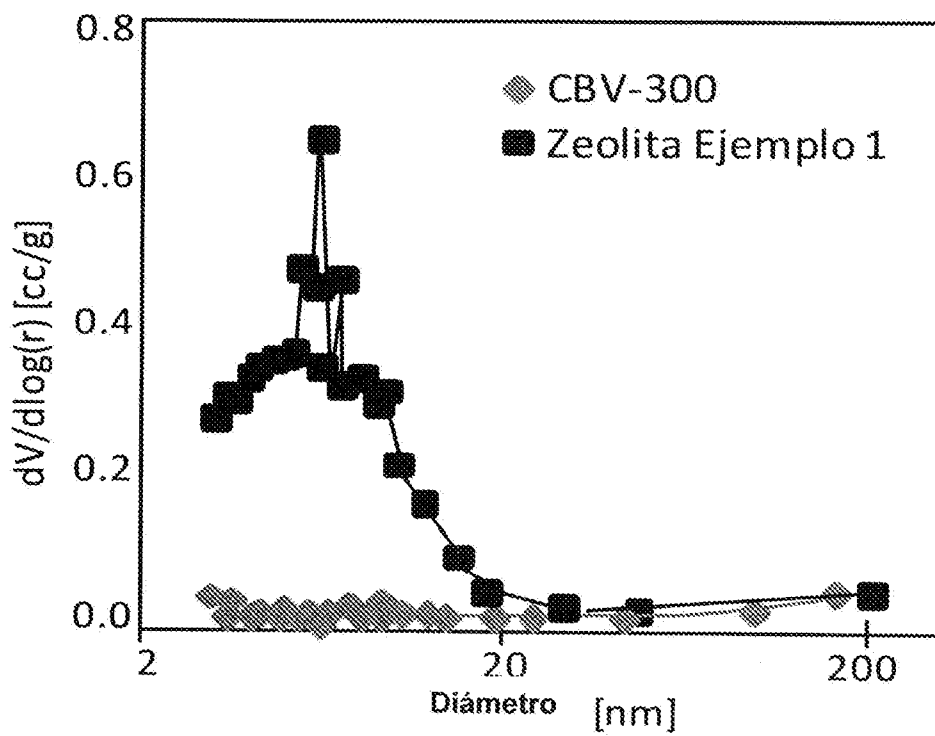
21. Proceso de craqueo catalítico de compuestos orgánicos según las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque dicho proceso está seleccionado entre procesos de Craqueo Catalítico profundo y Craqueo Catalítico en lecho fluido.

20

1/2



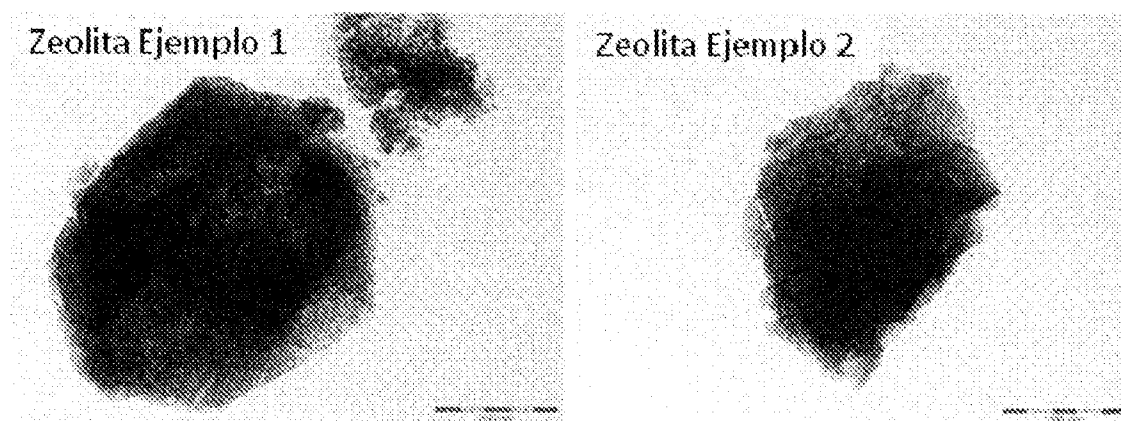
a)



b)

Fig. 1

2/2



c)

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/000152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

BOLJ, C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPQDQC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012018349 A1 (VAN DONK SANDER ET AL.) 26/01/2012, claim 9, 10, paragraphs [0043-0049], [0074-0076], [0090]	1-21
A	31/01/2006, TAO YOUSHEG et al. "Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization and applications". Chemical Reviews, 2006 VOL: 106 Pags: 896 - 910 ISSN 0009-2665 Doi: doi:10.1021/CR040204O, punto 3.1	1-21
A	2010, KRIJN P. of JONG et al "Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts", Angew. Chem. 2010, 122, 10272-10276	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09/09/2013

Date of mailing of the international search report
(11/09/2013)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsímile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
I. González Balseyro

Telephone No. 91 3496881

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000152

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2012018349 A1	26.01.2012	RU201 1130524 A	27.01.2013
		JP2012513359 A	14.06.2012
		WO2010072976 A1	01.07.2010
		EP2370359 A1	05.10.2011
		CN102264643 A	30.11.2011
		CA2748018 A1	01.07.2010
		FR2940265 A1	25.06.2010
		FR2940265 B 1	10.06.2011
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000152

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/08 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

B01J37/10 (2006.01)

C10G11/05 (2006.01)

B01J37/30 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES2013/000152

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
BOIJ, C10G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	US 2012018349 A1 (VAN DONK SANDER ET AL.) 26/01/2012, reivindicación 9, 10, párrafos [0043-0049], [0074-0076], [0090]	1-21
A	31/01/2006, TAO YOUSHEG et al. "Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization and applications". Chemical Reviews, 2006 VOL: 106 Pags: 896 - 910 ISSN 0009-2665 Doi: doi:10.1021/CR040204O, punto 3.1	1-21
A	2010, KRIJN P. de JONG et al "Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts", Angew. Chem. 2010, 122, 10272-10276	1-21

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
09/09/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
11 de septiembre de 2013 (11/09/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
I. González Balseyro
N° de teléfono 91 3496881

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/000152

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2012018349 A1	26.01.2012	RU201 1130524 A	27.01.2013
		JP2012513359 A	14.06.2012
		WO2010072976 A1	01.07.2010
		EP2370359 A1	05.10.2011
		CN102264643 A	30.11.2011
		CA2748018 A1	01.07.2010
		FR2940265 A1	25.06.2010
		FR2940265 B 1	10.06.2011
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B01J29/08 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

B01J37/10 (2006.01)

C10G11/08 (2006.01)

B01J37/30 (2006.01)