

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 165 662**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: C01B 39/48

C01B 39/12

B01J 29/70

B01J 29/86

C10G 11/05

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98400098.4**

⑧⑥ Fecha de presentación: **20.01.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 855 369**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.1998**

⑤④ Título: **Zeolita con fósforo de tipo estructural CON, su preparación y su utilización en craqueo catalítico.**

③⑩ Prioridad: **27.01.1997 FR 97 00980**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2002**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**16.03.2002**

⑦③ Titular/es:  
**INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
**4, Avenue de Bois Preau**  
**92500 Rueil Malmaison, FR**

⑦② Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**  
**Benazzi, Eric;**  
**Cauffriez, Hervé;**  
**Díaz Cabanas, María José;**  
**Grande Casas, María Sol;**  
**Cambolor Fernández, Miguel Angel y**  
**Mabilón, Gil**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

**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).

## DESCRIPCION

Zeolita con fósforo de tipo estructural CON, su preparación y su utilización en craqueo catalítico.

5 La presente invención se refiere a una nueva zeolita con fósforo multidimensional de grandes poros de tipo estructural CON, a su preparación y a su utilización particularmente en un procedimiento de craqueo catalítico de una carga hidrocarbonada. Más precisamente, la invención se refiere a un tamiz molecular, borosilicato que puede ser transformado en un aluminosilicato y estabilizado por al menos un compuesto fosforado.

10 Los tamices moleculares de naturaleza zeolítica son materiales cristalinos que comprenden una red de tetraedros  $\text{TO}_4$  tridimensionales con T igual a Si, Al, B, P, Ge, Ti, Ga, Fe, por ejemplo. Esta red define una red microporosa intracristalina de dimensiones comparables a las de pequeñas a medianas moléculas orgánicas. La red microporosa puede ser un sistema de canales y/o de cavidades, conformado por la red cristalina, que puede identificarse por su diagrama, particular y específico, de difracción de los rayos X.

15 Las aplicaciones potenciales de una zeolita (por ejemplo, en los procedimientos de catálisis, de adsorción, de intercambio catiónico y de purificación) dependen principalmente del tamaño, de la forma y de las características (mono-, multidimensionales) de su red microporosa y de su composición química. Por ejemplo, en las zeolitas de tipo aluminosilicato, la presencia de tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  aislados en una matriz de tetraedros  $\text{SiO}_4$  requiere la presencia de cationes de compensación para contraequilibrar la carga negativa de la red. Típicamente, estos cationes tienen un gran movilidad y pueden ser cambiados por otros, por ejemplo  $\text{H}^+$  o  $\text{NH}_4^+$ . Pudiendo este último ser transformado en  $\text{H}^+$  por calcinación, lo cual conduce a un sólido ácido microporoso. La zeolita se encuentra entonces bajo su forma ácida también llamada forma hidrógeno. Cuando todos los cationes de compensación son cationes de amonio o de alquilamnio orgánicos, la calcinación conduce directamente a la forma ácida de la zeolita. Estos sólidos ácidos microporosos pueden ser utilizados en los procedimientos de catálisis ácida y su actividad y selectividad dependen a la vez de la fuerza del ácido, del tamaño y de las características dimensionales del espacio delimitado en la red, donde se encuentran localizados los emplazamientos ácidos.

30 El tamaño de los canales puede describirse por el número de tetraedros  $\text{TO}_4$  presentes en el anillo que delimita las aberturas de poros, elemento que controla la difusión de las moléculas. Así, los canales están clasificados por categorías: los pequeños poros (aberturas de poros anulares delimitados por un encadenamiento de 8 tetraedros  $\text{TO}_4$  (8 MR), los poros medianos (10 MR) y los grandes poros (12 MR), queriendo decir MR "Membered Ring" en inglés.

35 La técnica anterior se ilustra por las patentes US 5. 110 776, US 5.472 594, WO-A-9507859 y la publicación de S.I. ZONES y col. "Boron-beta zeolite hidrotermal conversions : the influence of template structure and of boron concentration and source", Microporous material Elsevier, vol. 2, 1994, Amsterdam, NL, páginas 543-555.

40 Entre las numerosas zeolitas ya descritas en la literatura, las zeolitas de tipo estructural CON, es decir la zeolita SSZ 26 (PCT/US89/01179,1989), la zeolita SSZ-33 (US 4963 337) y la zeolita CIT-1 (J. AM. Chem. Soc, 1995, 117, 3766) son interesantes pues son las únicas zeolitas sintéticas conocidas por tener un sistema de poros medio (10 MR) y grandes (12 MR) interconectados.

45 Esta característica estructural puede proporcionar propiedades de selectividad de forma interesantes a estos materiales en catálisis heterogénea. El término selectividad de forma se utiliza generalmente para explicar selectividades catalíticas específicas debidas a las fuerzas estéricas que existen en el interior del sistema microporoso zeolítico. Estas fuerzas pueden actuar sobre los reactivos (difusión de los reactivos en la zeolita), sobre los productos de la reacción (formación y difusión de los productos formados fuera de la zeolita) sobre los productos intermediarios de reacción o sobre los estados de transición de reacción que se forman en la microporosidad de la zeolita durante las reacciones. La presencia de fuerzas estéricas apropiadas permite en algunos casos evitar la formación de estados de transición y de intermediarios de reacción que conducen a la formación de productos indeseables y mejora en algunos casos las selectividades.

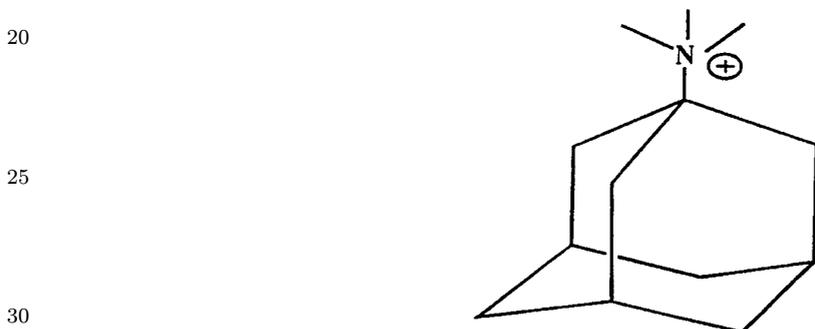
50 Esta familia de zeolitas de 10/12 MR consiste en intercrecimientos de dos polimorfos en diferentes proporciones. Las diferencias entre las zeolitas SSZ-26, SSZ-33 y CIT-1 provienen del método de preparación, de la composición química (zeolitas/bruto de síntesis) y de la proporción relativa de los polimorfos en el intercrecimiento. Así, las zeolitas CIT-1 y SSZ-33 pertenecen las dos a la categoría de los materiales bruto de síntesis de los borosilicatos. Se entiende por bruto de síntesis toda zeolita que proceda directamente y sin modificación intermediaria, de la preparación. La zeolita CIT-1 está prácticamente constituida

por un solo polimorfo, mientras que la zeolita SSZ-33 es un intercrecimiento. La zeolita SSZ-26 es un aluminosilicato constituido por un intercrecimiento.

Las tres estructuras en su composición silico-alumínica parecen ser similares. Sin embargo, su preparación (la de SSZ-26 y CIT-1) requiere agentes estructurantes costosos y procedimientos de síntesis largos de poner en práctica. Es así como la zeolita SSZ-26 ha sido descrita en la patente US 4910006 y el borosilicato SSZ-33, luego bajo la forma de aluminio en la patente US 4963337.

Estas zeolitas se sintetizan en presencia de iones alcalinos aportados por el hidróxido de sodio. Estos iones deben ser eliminados por al menos una etapa de intercambio iónico, por ejemplo por cationes amonio, y una etapa de calcinación, lo cual complica el procedimiento de preparación y lo hace más costoso.

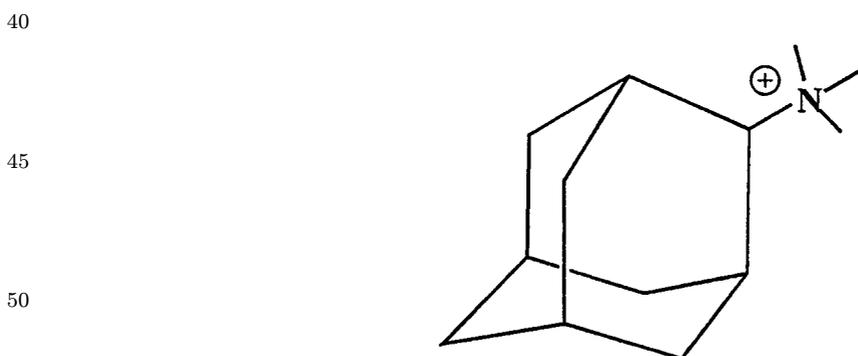
Se ha encontrado por consiguiente un método de preparación que permite remediar estos inconvenientes, en el transcurso del cual se sintetiza, como precursor de la zeolita con fósforo de tipo estructural CON, primeramente la forma SSZ-33 que contiene boro, gracias a un nuevo agente estructurante el N,N,N-trimetil,1, adamantamonio hidróxido (1-TMAda<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>), esquema 1, más económico y en ausencia de iones de sodio.



Esquema 1

Se cambia seguidamente la forma boro por la de aluminio con un excelente porcentaje de intercambio y se obtiene así la zeolita SSZ-26 (aluminosilicato).

Se ha observado igualmente que se podría también utilizar el hidróxido de 2-N,N,N-trimetil-adamantamonio (2-TMAda<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, esquema 2, como agente estructurante



Esquema 2

El objeto de la invención se refiere también a una nueva zeolita con fósforo de tipo estructural CON, a sus modos de preparación y a su utilización en craqueo catalítico, sola o en mezcla con un catalizador de craqueo convencional.

El catalizador de la presente invención está particularmente bien adaptado para el craqueo de fracciones petrolíferas con miras a producir una cantidad importante de compuestos que tienen 3 y/o 4 átomos de carbono por molécula y más particularmente propileno y butenos. El catalizador de la presente invención está particularmente bien adaptado para el craqueo de fracciones petrolíferas pesadas.

## ES 2 165 662 T3

La presente invención se refiere igualmente al procedimiento de craqueo de cargas petrolíferas pesadas, en presencia del catalizador definido anteriormente, así como a los procedimientos de preparación de dicho catalizador. El craqueo de cargas hidrocarbonadas, que permite obtener rendimientos elevados en gasolina para automóvil de muy buena calidad, se ha impuesto en la industria petrolera desde finales  
5 de los años 30. La introducción de procedimientos que funcionan en lecho fluido (FCC o Fluid Catalytic Cracking) o en lecho móvil (tal como TCC) en los cuales el catalizador circula de forma permanente entre la zona de reacción y el regenerador donde está desprovisto de coque por combustión en presencia de un gas que contiene oxígeno, ha introducido un progreso importante con relación a la técnica de lecho fijo.

10 Los catalizadores más utilizados en las unidades de craqueo son desde los comienzos de los años 60 zeolitas habitualmente de estructura faujasita. Estas zeolitas, incorporadas en una matriz amorfa, por ejemplo constituida por sílice-alúmina amorfa, y que pueden contener proporciones variables de arcillas, se caracterizan por actividades craqueantes, respecto a hidrocarburos, 1000 a 10000 veces superiores a las de los catalizadores de sílice-alúmina ricas en sílice utilizadas hasta finales de los años 50.

15 A finales de los años 70, la falta de disponibilidad de petróleo bruto y la demanda creciente de gasolina con elevado índice de octanaje condujo a los refinadores a tratar los brutos cada vez más pesados. El tratamiento de estos últimos constituye un problema difícil para el refinador debido a su contenido elevado en venenos de catalizadores particularmente en compuestos metálicos (en particular níquel y vanadio),  
20 valores inhabituales en carbono Conradson y sobre todo en compuestos asfálticos.

Esta necesidad de tratar cargas pesadas y otros problemas más recientes, tales como la supresión progresiva pero general en la gasolina de los aditivos a base de plomo, la evolución lenta pero sensible en ciertos países de la demanda de destilados medios (querosenos y gasóleos), han incitado además a los refinadores a buscar catalizadores mejorados que permitan alcanzar particularmente los objetivos  
25 siguientes:

- catalizados más estables térmica e hidrotérmicamente y más tolerantes a los metales,
- producir menos coque en conversión idéntica,
- 30 - obtener una gasolina con índice de octanaje más elevado,
- selectividad mejorada en destilados medios

35 En la mayoría de los casos, se busca minimizar la producción de gases ligeros, incluyendo compuestos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono por molécula, y, por consiguiente, los catalizadores están concebidos para limitar la producción de tales gases ligeros.

40 Sin embargo, aparece en algunos casos particulares una demanda importante en hidrocarburos ligeros de 2 a 4 átomos de carbono por molécula o en algunos de ellos, tal como los hidrocarburos de C3 y/o C4 y más particularmente el propileno y los butenos.

45 La obtención de una cantidad importante de butenos es en particular interesante en el caso en que el refinador disponga de una unidad de alquilación, por ejemplo de las fracciones C3-C4 que contienen olefinas, con miras a formar una cantidad suplementaria de gasolina con elevado índice de octanaje.

Así, el rendimiento global en gasolina de buena calidad obtenida a partir de fracciones de hidrocarburos de partida es sensiblemente aumentado.

50 La obtención de propileno se desea particularmente en algunos países en vías de desarrollo, donde aparece una demanda importante de este producto.

El procedimiento de craqueo catalítico puede ser satisfecho en un cierta medida de tales demandas con la condición en particular de adaptar el catalizador con miras a esta producción. Una forma eficaz  
55 de adaptar el catalizador consiste en añadir a las masas catalíticas un agente activo que presenta las dos cualidades siguientes:

1. craquear las moléculas pesadas con una buena selectividad en hidrocarburos de 3 y/o 4 átomos de carbono, particularmente de propileno y de butenos;
- 60 2. ser lo suficientemente resistente a las condiciones severas de presión parcial de vapor de agua y de temperatura que reinan en el regenerador de un craqueador industrial.

## ES 2 165 662 T3

Los trabajos de investigación realizados por el solicitante sobre numerosas zeolitas le han llevado a descubrir que, de forma sorprendente, una zeolita de tipo estructural CON, de preferencia la zeolita SSZ-26, preparada particularmente según la invención, luego modificada añadiendo fósforo, permitía obtener un catalizador con una excelente actividad y teniendo una buena selectividad respecto a una producción de hidrocarburos de 3 y/o 4 átomos de carbono por molécula. La utilización de una zeolita según la invención permite obtener un catalizador de craqueo que conduce a la obtención de una proporción más importante de gas, y particularmente de propileno y de butenos.

Más particularmente, la invención se refiere a una zeolita con fósforo de tipo estructural CON, multidimensional, que comprende poros medios (10 MR) y grandes (12 MR), que contienen como máximo 10 % en peso de fósforo y con un diagrama de polvo, por difracción a los rayos X después de la calcinación sensiblemente idéntico al facilitado en la tabla 1.

TABLA 1

*Tabla de difracción de los rayos X de un tamiz molecular de tipo estructural CON (por ejemplo borosilicato o aluminosilicato) después de la calcinación*

$2\theta$ (grados) (ángulo de Bragg)	Intensidad relativa I/I <sub>0</sub>
7,85 - 7,95	TF
8,21 - 8,40	f a m
9,05 - 9,12	f
13,20 - 13,40	f
14,20 - 14,32	f
19,67 - 19,95	f
20,27 - 20,60	F a TF
21,36 - 21,63	f a m
22,03 - 22,23	m a F
22,89 - 22,75	m
23,06 - 23,33	F a TF
25,23 - 25,63	f
26,50 - 27,00	m a F
28,55 - 28,87	f
28,98 - 29,26	f a m
29,90 - 30,10	f
30,46 - 30,79	f
33,32 - 33,64	f
36,25 - 36,46	tf a f
36,77 - 36,91	tf a f

muy baja (tf) significa intensidad inferior a 10,  
 baja (f) significa inferior a 20,  
 media (m) significa comprendida entre 20 y 40,  
 fuerte (F) significa comprendida entre 40 y 60,  
 muy fuerte (TF) significa superior a 60.

## ES 2 165 662 T3

El contenido en fósforo de la zeolita de tipo estructural CON puede ser ventajosamente como máximo igual al 5 %, expresado en peso, por ejemplo comprendido entre el 1 y el 2 %.

La zeolita con fósforo, calcinada, según la invención puede encontrarse en forma de borosilícico (tabla 2).

5

TABLA 2

*Tabla de difracción de los rayos X de un borosilicato de tipo estructural CON después de la calcinación*

$2\theta$ (grados) (ángulo de Bragg)	Intensidad relativa I/I <sub>0</sub>
7,93	TF
8,23	f a m
9,07	F
13,40	F
14,31	F
15,45	Tf
16,82	Tf
19,93	F
20,58	TF
21,61	M
22,21	F a TF
23,32	TF
25,62	f a m
26,99	F a TF
28,87	f a m
29,26	m
30,04	f
30,78	f a m
31,94	f
32,47	f
33,62	f a m
35,86	f
36,26	f
36,77	f
37,38	F

muy baja (tf) significa inferior a 10,  
 baja (f) significa inferior a 20,  
 media (m) significa comprendida entre 20 y 40,  
 fuerte (F) significa comprendida entre 40 y 60,  
 muy fuerte (TF) significa superior a 60.

60

## ES 2 165 662 T3

La misma puede encontrarse también bajo una forma aluminosilícica (tabla 3).

TABLA 3

*Tabla de difracción de los rayos X de un aluminosilicato de tipo estructural CON después de la calcinación*

5

10

15

20

25

30

35

40

45

$2\theta$ (grados) (ángulo de Bragg)	Intensidad relativa I/I <sub>0</sub>
7,87	TF
8,40	f
9,11	f
13,20	f
14,22	f
20,29	m
21,38	f
22,05	m
22,84	m
23,08	m a F
25,23	f
26,52	m
28,56	f
28,98	f
33,34	f

50

muy baja (tf) significa inferior a 10,  
baja (f) significa inferior a 20,  
media (m) significa comprendida entre 20 y 40,  
fuerte (F) significa comprendida entre 40 y 60,  
muy fuerte (TF) significa superior a 60.

55

La relación atómica de la zeolita en forma aluminosilícica Si/Al puede estar comprendida entre 5 y 500 y ventajosamente entre 7 y 300 y de forma aún más preferida entre 10 y 200. En la forma borosilícica, la relación atómica Si/B puede estar comprendida entre los mismos valores.

La invención se refiere también al procedimiento de preparación de la zeolita con fósforo de tipo estructural CON.

60

De manera general, se impregna, en condiciones adecuadas, al menos una zeolita precursora de tipo estructural CON eventualmente calcinada, con una solución acuosa de al menos un ácido seleccionado entre el grupo de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> o una de sus sales. El producto obtenido se calcinó a una temperatura de 350 a 700°C.

## ES 2 165 662 T3

La zeolita precursora en forma aluminosilícica puede ser una zeolita SSZ-26 descrita en la patente US 4910006. Se puede también utilizar como precursor, la zeolita SSZ-33 en forma de boro descrita en la patente US 4963337, que se intercambia por aluminio, lo cual conduce a una zeolita de tipo SSZ-26. Se puede por último utilizar una zeolita CIT-1 como precursora, intercambiada con aluminio, descrita en J. Am. Chem. Soc, 1995, 117, 3766.

Bajo la forma borosilícica, se puede utilizar, para la preparación de la zeolita con fósforo de tipo estructural CON según la invención, a título de precursor, la zeolita SSZ-33 o la zeolita CIT-1 descritas en las referencias indicadas anteriormente.

Pero se puede preparar la zeolita con fósforo según la invención utilizando otros estructurantes. Es así como, según un primer modo de preparación, se puede preparar la zeolita precursora de tipo estructural CON, en su forma aluminosilícica según las etapas siguientes:

a) se pone en contacto de reacción, en ausencia sustancial de iones alcalinos, una zeolita Beta, de tipo estructural BEA, con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 1-N,N,N-trimetil adamantamonio (1-TMAda<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>). El medio de reacción se calienta a una temperatura adecuada comprendida entre 60 y 220°C.

Las condiciones de puesta en contacto fueron:

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
- relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre a 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35,
- H<sub>2</sub>O/Si comprendidos entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

b) se calcina el producto de la etapa a), que se pone seguidamente en contacto con una solución de ácido de aluminio para formar el aluminosilicato, o bien el producto de la etapa a) se pone en contacto con una solución ácida, luego se calienta y se pone en contacto con una solución de ácido de aluminio, para formar el aluminosilicato.

Según un segundo modo de realización del procedimiento, se puede preparar la zeolita precursora de tipo estructural CON, en su forma aluminosilícica según las etapas siguientes:

a) se pone en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, una zeolita Beta, de tipo estructural BEA, con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N-trimetiladamantamonio (2-TMAda<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>). El medio de reacción se calienta a una temperatura adecuada comprendida entre 60 y 220°C.

c) se calcina el producto de la etapa a),

se le pone en contacto con una solución de ácido de aluminio para formar el aluminosilicato, o bien se pone en contacto el producto de la etapa a) con una solución ácida, se calienta y se pone en contacto el producto calentado con una solución ácida de aluminio, para formar el aluminosilicato.

Las condiciones de la etapa a) son:

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2
- agente estructurante/Si comprendido entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35
- H<sub>2</sub>O/Si comprendido entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

Por ausencia sustancial de iones alcalinos, se entiende un medio que contiene en general una relación ponderal de Na/Si < 0,005 correspondiente a las impurezas presentes en los reactivos, dicho de otro modo un medio en el cual no ha tenido aporte voluntario de iones alcalinos.

Estos dos modos de realización son particularmente ventajosos ya que la ausencia de iones alcalinos evita al menos una etapa de intercambio iónico, mediante una solución de iones amonio por ejemplo y una etapa de calcinación para obtener la forma ácida.

Según un tercer modo de realización del procedimiento, se puede preparar la zeolita precursora de tipo estructural CON, en su forma aluminosilícica según las etapas siguientes:

## ES 2 165 662 T3

a) se pone en contacto, en presencia sustancial de iones alcalinos, una zeolita Beta, de tipo estructural BEA, con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N-trimetiladamantamonio (2-TMA $\text{da}^+$ , OH $^-$ ). El medio de reacción se calienta a una temperatura adecuada comprendida entre 60 y 220°C.

5 b) se calcina el producto de la etapa a),

se le pone en contacto con una solución de ácido de aluminio para formar el aluminosilicato, o bien se pone en contacto el producto de la etapa a) con una solución ácida, se calienta y se pone en contacto el producto calentado con una solución ácida de aluminio, para formar el aluminosilicato.

10 Las condiciones de la etapa a) son:

- B/Si atómica comprendida entre 0,06 y 0,2, de preferencia de 0,1 a 0,2
- agente estructurante/Si atómica comprendida entre 0,10 y 0,4 de preferencia entre 0,15 y 0,35
- 15 · H<sub>2</sub>O/Si molar comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

Se puede preparar la zeolita con fósforo bajo una forma borosilícica, utilizando otros estructurantes a los descritos para la zeolita SSZ-33 en forma de boro, para la síntesis de la zeolita precursora.

20 Es así como, según un primer modo de realización, la zeolita precursora de tipo estructural CON, bajo una forma borosilícica puede prepararse por una puesta en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, de una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 1-N,N,N,trimetil adamantamonio, se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C y se calcina el producto obtenido.

25 Las condiciones de puesta en contacto son:

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
- 30 · relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35
- H<sub>2</sub>O/Si atómica comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

35 Según un segundo modo de realización del procedimiento, la zeolita precursora de tipo estructural CON, bajo una forma borosilícica puede prepararse por una puesta en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, de una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N,trimetiladamantamonio, y se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C.

40 Las condiciones de puesta en contacto son:

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
- relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35
- 45 · H<sub>2</sub>O/Si atómica comprendida entre 30 y 60, de preferencia entre 40 y 50 y se calcina el producto obtenido.

50 Por último, según un tercer modo de realización del procedimiento, la zeolita precursora de tipo estructural CON, bajo una forma borosilícica puede prepararse:

- por una puesta en contacto, en presencia sustancial de iones alcalinos, de una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N,trimetiladamantamonio, y se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C.

55 Las condiciones de puesta en contacto son:

- B/Si atómica comprendida entre 0,06 y 0,2, de preferencia de 0,1 a 0,2
- relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,10 y 0,4 de preferencia entre 0,15 y 0,35
- 60 · H<sub>2</sub>O/Si atómica comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50 y se calcina el producto obtenido.

## ES 2 165 662 T3

Según estos modos de preparación descritos, se puede ventajosamente utilizar una relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,22 y 0,28 y de forma preferida comprendida entre 0,24 y 0,26.

5 La composición zeolítica según la invención puede ser utilizada o mezclada con otros materiales resistentes a las temperaturas y otras condiciones de realización en los procedimientos de conversión de hidrocarburos, como se describe en la patente US 4910006 para el craqueo catalítico.

10 Por ejemplo, la zeolita de tipo estructural CON impregnada con fósforo según la invención puede ser utilizada con matrices de óxidos inorgánicos o en combinación con catalizadores convencionales de craqueo catalítico. Se puede citar, a este respecto, la zeolita Y que comprende la zeolita Y ultraestable (modificada y estabilizada con vapor), la zeolita X, la zeolita Beta, las zeolitas de tipo ZSM-5, las silicalitas, las zeolitas de tipo LZ 10 y LZ 210.

15 El catalizador de la presente invención incluye igualmente al menos una matriz habitualmente amorfa o mal cristalizada seleccionada por ejemplo entre el grupo formado por alúmina, sílice, magnesia, arcilla, óxido de titanio, zircona, las combinaciones de dos al menos de estos compuestos y las combinaciones alúmina-óxido de boro.

20 La matriz es preferentemente elegida entre el grupo formado por la sílice, la alúmina, la magnesia, las mezclas de sílice-alúmina, las mezclas de sílice-magnesia y la arcilla.

La composición catalítica utilizada en craqueo catalítico de cargas hidrocarbonadas puede prepararse por cualquiera de los métodos conocidos del experto en la materia.

25 Así la composición puede ser obtenida, por ejemplo por incorporación simultánea de la zeolita, con fósforo, de tipo estructural CON, en forma de hidrógeno, y zeolita Y según los métodos clásicos de preparación de los catalizadores de craqueo que contienen una zeolita.

30 La composición puede ser igualmente obtenida por mezclado mecánico de un primer producto que contiene una matriz y una zeolita Y por ejemplo, y por un segundo producto que comprende la zeolita con fósforo, de tipo estructural CON, en forma de hidrógeno, descrita anteriormente con una matriz que puede ser idéntica o diferente de la contenida en el indicado primer producto. Esta mezcla mecánica se realiza habitualmente con productos secos. El secado de los productos se realiza preferentemente por 35 atomización (Spray-drying), por ejemplo a una temperatura de 100 a 500°C, habitualmente durante 0,1 a 30 segundos.

Después del secado por atomización, estos productos pueden también contener aproximadamente de 1 a 30 % en peso de materia volátil (agua y amoníaco).

40 La mezcla zeolita Y-matriz utilizada en la preparación de la composición de la presente invención es habitualmente un catalizador clásico de craqueo de la técnica anterior (por ejemplo un catalizador del comercio); la zeolita, con fósforo, de tipo estructural CON, descrita anteriormente puede entonces considerarse como un aditivo que puede ser utilizado tal cual con miras a su mezclado con el catalizador clásico de craqueo definido anteriormente, o ser previamente incorporado a una matriz, el conjunto 45 matriz-zeolita, con fósforo, de tipo estructural CON, que constituye entonces el aditivo que se mezcla con el catalizador clásico de craqueo definido anteriormente, por ejemplo, después de una puesta en forma adecuada, por mezclado mecánico de los granos que contienen la zeolita, con fósforo, de tipo estructural CON, en forma de hidrógeno y con granos de catalizador clásico de craqueo.

50 La composición catalítica así preparada y utilizada en craqueo puede incluir:

a) de 0 a 60 %, por ejemplo de 0,1 a 60 %, de preferencia de 4 a 50 % y de forma aún más preferida de 10 a 40 % en peso de al menos una zeolita distinta de la zeolita según la invención y de preferencia 55 la zeolita Y de estructura faujasita,

b) de 0,01 a 60 %, de preferencia de 0,05 a 40 % y de forma aún más preferida de 0,1 a 20 % de al menos una zeolita de tipo estructural CON en forma hidrógena, con las características dadas anteriormente y,

60 c) estando el complemento constituido por al menos una matriz.

Las condiciones generales de las reacciones de craqueo catalítico son particularmente bien conocidas para no ser repetidas aquí en el marco de la presente invención (ver por ejemplo las patentes US-A-

## ES 2 165 662 T3

3.293.192, 3.449.070, 4.415.438, 3.518.051 y 3.607 043 incorporadas como referencias).

Con el objeto de producir la mayor cantidad posible de hidrocarburos gaseosos de tres y/o cuatro átomos de carbono por molécula, y particularmente propileno y butenos, a veces resulta ventajoso aumentar ligeramente la temperatura a la cual se realiza el craqueo, por ejemplo de 10 a 50°C. El catalizador de la presente invención es sin embargo en la mayoría de los casos lo suficientemente activo para que un tal aumento de temperatura no sea necesario. Las demás condiciones de craqueo se intercambian con relación a las utilizadas en la técnica anterior.

Las condiciones de craqueo catalítico pueden ser las siguientes:

- tiempo de contacto comprendido entre 10 y 10000 milisegundos
- relación ponderal catalizador sobre carga (C/O) comprendida entre 0,5 y 50
- temperatura de 400°C a 800°C
- presión de 0,5 a 10 bares (1 bar = 10<sup>5</sup>Pa)

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin limitar sin embargo el alcance.

### Ejemplo 1

*Síntesis de una zeolita borosilicato multidimensional de grandes poros de tipo estructural CON.*

Se mezclaron 7,374 g de una solución 0,5 M de 1-N,N,N-trimetil adamantamonio, (1-TMAda<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>) y 6,813 g de agua destilada y se añadió 1 g de una zeolita Beta con boro calcinado de relación atómica Si/B, igual a 14,7 y sintetizada según el modo operativo siguiente:

21,01 g de una solución de hidróxido de tetraetil amonio (35% en peso) se diluyeron mediante 7,93 g de agua. Luego, en la solución así obtenida se disolvieron 0,62 g de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) a los cuales se añadieron 6 g de sílice en forma de Aerosil 200. La mezcla de reacción se calentó en un autoclave de acero revestido con Teflon a 150°C durante 6 días. El autoclave se sometió a un movimiento de rotación de frecuencia 60 r/p/m. Al final de este periodo, el producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C durante 6 horas. El diagrama de difracción de los rayos X del sólido así preparado es característica de una zeolita beta con boro.

La mezcla inicial de 1-N,N,N-trimetil adamantamonio y de zeolita Beta con boro, anteriormente preparada, se agitó durante 15 minutos. Esta mezcla tiene las relaciones molares siguientes:

$$B/Si = 0,067$$

$$1-TMAda^+OH^-/Si = 0,23$$

$$Na/Si = 0$$

$$OH^-/Si = 0,23$$

$$H_2O/Si=46.$$

Se realizó la cristalización sin agitación en un autoclave de acero inoxidable recubierto con PTFE, a 150°C durante 9 días. Después de este período, el autoclave se refrigeró y los productos se filtraron y lavaron con agua.

La zeolita de tipo estructural CON obtenida (SSZ-33) tiene una relación atómica Si/B, determinada por análisis químico es de aproximadamente 17.

Después de la calcinación a 580°C para eliminar el estructurante orgánico ocluido en la microporosidad, la zeolita tiene un volumen microporoso de 0,2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> determinado por adsorción sobre nitrógeno a 77° K y su diagrama de difracción de los rayos X es sensiblemente comparable con el de la tabla 2.

Ejemplo 2

*Transformación de borosilicatos de grandes poros de tipo estructural CON en aluminosilicato de grandes poros de tipo estructural CON (SSZ-26)*

5 Se coloca en suspensión 1 g de la zeolita borosilicato calcinada del ejemplo 1, en 50 ml de una solución al 5% en peso de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . La mezcla se calentó seguidamente a reflujo durante 24 horas, luego se filtró, se lavó con agua y se secó a  $100^\circ\text{C}$ . Un intercambio al 92% de aluminio fue obtenido. Después del intercambio la muestra presenta una buena cristalinidad determinada por análisis a los rayos X. El diagrama de difracción de los rayos X es sensiblemente comparable al de la tabla 3. La presencia de una banda de  $3\,620\text{ cm}^{-1}$  en el espectro infrarrojo de la muestra, después del calentamiento a  $400^\circ\text{C}$  a vacío de  $10^{-3}\text{ Pa}$  corresponde a los OH, Si(OH)-Al, ácidos de la zeolita. Los OH ácidos presentan una fuerte acidez de tipo Broensted evidenciada por la adsorción de la piridina y su desorción a temperaturas crecientes. La zeolita, aluminosilicato de tipo estructural CON, así obtenida se denomina CON.

15 Ejemplo 3

*Preparación de la zeolita con fósforo de tipo estructural CON según la invención (CON-P1)*

20 El aluminosilicato multidimensional de amplios poros preparado según el ejemplo 2 se agita en una suspensión de una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en agua (0,0745 g/ de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% en 20 ml de agua). La relación en peso líquido sobre zeolita es de 10. La suspensión se evapora a sequedad a  $80^\circ\text{C}$  bajo 20 Torr. Después del secado, la muestra se calcina a  $120^\circ\text{C}$ . El contenido ponderal de la zeolita, en fósforo es de 1%. El sólido así obtenido está referencia de CON-P1.

25 Su diagrama de difracción a los rayos X es sensiblemente comparable con el de la tabla 3.

Ejemplo 4

30 *Preparación de la zeolita con fósforo de tipo estructural CON según la invención (CON-P2)*

Se preparó una zeolita según el ejemplo 3 pero con una solución conteniendo 0,149 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, en 20 ml de agua. Después del secado, el contenido en fósforo de la zeolita es del 2% en peso. El sólido así obtenido está referenciado CON-P2.

35 Ejemplo 5

*Preparación de los aditivos A1, A2 y A3 de craqueo a base de zeolitas de tipo estructural CON*

40 Las zeolitas de tipo estructural CON, respectivamente preparadas en los ejemplos 2, 3 y 4, se tratan previamente con vapor de agua a  $750^\circ\text{C}$  durante 5 horas antes de ser utilizadas para la preparación de aditivos de craqueo, respectivamente A1, A2 y A3. Estas preparaciones se realizaron efectuando una mezcla mecánica clásica a razón de un 30% en peso de zeolita y un 70% en peso de sílice amorfa, previamente calcinada, de granulometría comparable a la de las zeolitas de tipo estructural CON en forma hidrógena.

50 La mezcla así obtenida se formó en pastillas, luego se redujo en pequeños agregados con la ayuda de una maquina de machacar. La fracción de los granos de tamaño comprendido entre  $40\ \mu\text{m}$  y  $200\ \mu\text{m}$  ( $1\ \mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$ ) se recogió seguidamente por tamizado y constituye el aditivo. Las composiciones y las zeolitas utilizadas para preparar los diferentes aditivos se indican en la tabla 4.

TABLA 4

Aditivos	Zeolita utilizada y % en peso en el aditivo	Ejemplo de la preparación de la zeolita
A1	CON (30% en peso)	Ejemplo 2
A2	CON-P1 (30% en peso)	Ejemplo 3
A3	CON-P2 (30% en peso)	Ejemplo 4

## ES 2 165 662 T3

### Ejemplo 6

*Preparación de un catalizador de craqueo no conforme a la invención (comparativo)*

5 Una zeolita US-Y que tiene un parámetro de malla de 24,26 Å ( $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ ), que es una zeolita Y de tipo faujasita que ha experimentado un tratamiento hidrotérmico, se conforma del mismo modo que las zeolitas de tipo estructural CON según el modo operativo descrito en el ejemplo 5, a razón de un 30% en peso de zeolita US-Y y un 70% en peso de sílice. El catalizador así obtenido se referencia con CATo y no es conforme a la invención.

### 10 Ejemplo 7

*Utilización de los catalizadores de craqueo*

15 Los aditivos A1 A2 y A3 preparados anteriormente se mezclarse a razón a razón de un 30% en peso respecto al catalizador CATo, con el fin de obtener respectivamente los catalizadores CAT1, CAT2 y CAT3.

20 Un gasóleo a vacío cuyas características se facilitan en la tabla 5 se somete a craqueo en presencia de los catalizadores CATo, CAT1, CAT2 y CAT3, en una unidad MAT (Microactivity test), en las condiciones de reacción siguientes:

Duración de inyección de la carga : 30 segundos  
 Relación catalizador sobre carga (C/O) : 0,7 y 0,9  
 25 Temperatura de reacción : 520°C.

TABLA 5

30	Densidad a 60°C g/cm <sup>3</sup>	0,916
	Índice de refracción a 67°C	1,49325
	Punto de anilina	76
	Azufre (% en peso)	2,7
35	Nitrógeno % en peso	0,15
	C C R (% en peso)	0,09
	Ni (ppb)	30
	V (ppb)	<25
40	Masa molecular media	405
	KUOP	11,84
	Destilación ASTMD 1160	
	10 %	400°C
45	30 %	411°C
	50 %	425°C
	70 %	449°C
50	90 %	489°C

Las variaciones de actividad de selectividades observada, debidas a la presencia del aditivo zeolítico, se indican en la tabla 6.

55

60

# ES 2 165 662 T3

TABLA 6

Catalizador Aditivo	CATo		CAT1 CON (0 % p) (A1)		CAT2 CON-P1 (A2)	CAT3 CON-P2 (A3)
C/O	0,7	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7
Conversión % peso	78	86	79	87	87	85
Gas (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) %*	19	25	25,5	32,5	32,0	32,1
Gasolina %*	44	47	41,5	42	41,9	41,8
Gasóleo %*	9,9	8,4	8,7	7,3	6,5	6,4
Coque %*	3,6	4,7	2,7	3,7	2,9	2,8
C <sub>3</sub> = %*	4,8	5,7	6,2	7,4	8,0	7,9
ΣC <sub>4</sub> = %*	5,1	6,2	7,1	7,6	7,8	8,5

(\*: % en peso)

Los resultados obtenidos en la tabla 6, muestran que las zeolitas según la invención conducen a catalizadores CAT2 y CAT3 más activos que el catalizador que comprende un aditivo zeolítico SSZ-26 no modificado con fósforo y que el catalizador CATo sin aditivo. En efecto, se utiliza menos catalizador para convertir la misma cantidad de carga. Por otro lado, los catalizadores según la invención CAT2 y CAT3 conducen a rendimientos de propileno (C<sub>3</sub><sup>=</sup>) y butenos (ΣC<sub>4</sub><sup>=</sup>) mejorados en isoconversión.

### Ejemplo 8

*Utilización de una zeolita multidimensional de grandes poros de tipo estructural CON modificada con fósforo (1 %) como catalizador único de craqueo.*

Los aditivos A1 y A3 preparados en el ejemplo 5 se utilizan en este ejemplo como catalizador único de craqueo de la carga hidrocarbonada, según el ejemplo 6, en las mismas condiciones operativas. Los rendimientos catalíticos se comparan con el catalizador CATo y se indican en la tabla 7.

Se observa que la zeolita según la invención, contenida en el aditivo A3, produce más gas, y mejores rendimientos en propeno (C<sub>3</sub><sup>=</sup>) y en buteno (ΣC<sub>4</sub><sup>=</sup>), menos coque, menos gasolina y gasóleo, en la isoconversión.

TABLA 7

	CATo	A1 CON (0 % P)	A3 CON (2 % p)
Conversión - % peso	65	65	65
Gases - % peso C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	14	29,5	32
Gasolina - % peso	37	28,2	28,1
Gasóleo - % en peso	11	6	5,3
Coque - % en peso	2,3	1,7	0,8
C <sub>3</sub> <sup>=</sup> - % en peso	3,2	7,9	9,1
(ΣC <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) - % peso	3,9	10,9	12,5

## ES 2 165 662 T3

### Ejemplo 9

*Preparación de un borosilicato con fósforo de tipo estructural CON*

5 El sólido preparado según el ejemplo 1 se impregnó mediante fósforo según el ejemplo 3, con el fin de depositar un 1% en peso de fósforo. Después de la calcinación a 580°C, se obtuvo un sólido cuyo diagrama de difracción de rayos X es sensiblemente comparable con la tabla 2.

### Ejemplo 10

10 *Preparación del catalizador CAT-4, según la invención, y utilización del catalizador de craqueo.*

El borosilicato con fósforo de tipo estructural CON, preparado en el ejemplo 9, se utiliza para preparar un aditivo de craqueo A4 según el ejemplo 5 y para preparar un catalizador de craqueo CAT-4 según el ejemplo 7. Este catalizador CAT-4, sometido a ensayo en las condiciones operativas descritas en el ejemplo 7 conduce a una mejora de los rendimientos en propeno y butenos en iso-conversión con relación a los catalizadores CATo y también con relación a un catalizador que comprende un borosilicato SSZ-33 (preparado según el ejemplo 1) y que no contiene fósforo.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

## ES 2 165 662 T3

### REIVINDICACIONES

1. Zeolita con fósforo, de tipo estructural CON, que contiene como máximo un 10 % en peso de fósforo y con un diagrama de difracción de los rayos X después de la calcinación dado en la tabla siguiente:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

$2\theta$ (grados) (ángulo de Bragg)	Intensidad relativa I/I <sub>0</sub>
7,85 - 7,95	TF
8,21 - 8,40	f a m
9,05 - 9,12	f
13,20 - 13,40	f
14,20 - 14,32	f
19,67 - 19,95	f
20,27 - 20,60	F a TF
21,36 - 21,63	f a m
22,03 - 22,23	m a F
22,89 - 22,75	m
23,06 - 23,33	F a TF
25,23 - 25,63	f
26,50 - 27,00	m a F
28,55 - 28,87	f
28,98 - 29,26	f a m
29,90 - 30,10	f
30,46 - 30,79	f
33,32 - 33,64	f
36,25 - 36,46	tf a f
36,77 - 36,91	tf a f

muy baja (tf) significa intensidad inferior a 10,  
 baja (f) significa inferior a 20,  
 media (m) significa comprendida entre 20 y 40,  
 fuerte (F) significa comprendida entre 40 y 60,  
 muy fuerte (TF) significa superior a 60.

60

## ES 2 165 662 T3

2. Zeolita según la reivindicación 1, en forma aluminosilícica, de preferencia con una relación atómica de Si/Al comprendida entre 5 y 500.

3. Zeolita según la reivindicación 1, en forma borosilícica, de preferencia con una relación atómica de Si/B comprendida entre 5 y 500.

4. Zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual el contenido en fósforo es como máximo igual a 5% en peso de la zeolita.

5. Procedimiento de preparación de la zeolita con fósforo de tipo estructural CON, según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se impregna, en condiciones adecuadas, al menos una zeolita precursora de tipo estructural CON eventualmente calcinada, con una solución acuosa de al menos un ácido seleccionado entre el grupo de  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $(NH_4)H_2PO_4$  o una de sus sales y se calcina el producto obtenido a una temperatura de 350 a 700°C.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora, de tipo estructural CON, se encuentra en forma aluminosilícica, preparada según las etapas siguientes:

a) se pone en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, una zeolita Beta, de tipo estructural BEA, con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 1-N,N,N-trimetiladamantamonio se calienta a una temperatura adecuada comprendida entre 60 y 220°C.

Siendo las condiciones de la etapa a):

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
- relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35,
- $H_2O/Si$  comprendidos entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

b) se calcina el producto de la etapa a), se pone en contacto con una solución de ácido de aluminio para formar el aluminosilicato, o bien se pone en contacto el producto de la etapa a) con una solución ácida, se calienta y se pone en contacto el producto calentado con una solución ácida de aluminio, para formar el aluminosilicato.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora de tipo estructural CON se encuentra bajo una forma borosilícica, preparada por una puesta en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, de una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 1-N,N,N-trimetiladamantamonio, se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C y se calcina el producto obtenido.

las condiciones de puesta en contacto son:

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
- relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35
- $H_2O/Si$  comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

8. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora de tipo estructural CON, se encuentra bajo una forma aluminosilícica, preparada según las etapas siguientes:

a) se pone en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N-trimetiladamantamonio, y se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C;

siendo las condiciones de la etapa a):

- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
- relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35
- $H_2O/Si$  comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50 y

## ES 2 165 662 T3

b) se calcina el producto de la etapa a), se le pone en contacto con una solución ácida de aluminio para formar el aluminosilicato, o bien se pone en contacto el producto de la etapa a) con una solución ácida, se calienta y se pone en contacto el producto calentado con una solución ácida de aluminio, para formar el aluminosilicato.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora de tipo estructural CON se encuentra bajo la forma borosilícica, preparada:

10 - por una puesta en contacto, en ausencia sustancial de iones alcalinos, de una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N,trimetil adamantamonio, y se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C.

las condiciones de puesta en contacto son:

- 15
- B/Si atómica comprendida entre 0,02 y 0,2,
  - agente estructurante/Si comprendida entre 0,15 y 0,4 de preferencia entre 0,19 y 0,35
  - H<sub>2</sub>O/Si comprendida entre 30 y 60, de preferencia entre 40 y 50 y se calcina el producto obtenido.

20 10. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora de tipo estructural CON se encuentra bajo la forma aluminosilícica, preparada según las etapas siguientes:

25 a) se pone en contacto, en presencia sustancial de iones alcalinos, una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N,trimetil-adamantamonio, y se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C;

siendo las condiciones de la etapa a):

- 30
- B/Si atómica comprendida entre 0,06 y 0,2, de preferencia 0,1, a 0,2
  - relación atómica agente estructurante/Si comprendida entre 0,10 y 0,4 de preferencia entre 0,15 y 0,35
  - H<sub>2</sub>O/Si comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50.

35 b) se calcina el producto de la etapa a), se le pone en contacto con una solución ácida de aluminio para formar el aluminosilicato, o bien se pone en contacto el producto de la etapa a) con una solución ácida, se calienta y se pone en contacto el producto calentado con una solución ácida de aluminio, para formar el aluminosilicato.

40 11. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora de tipo estructural CON se encuentra bajo una forma borosilícica, preparada:

- por una puesta en contacto, en presencia sustancial de iones alcalinos, de una zeolita Beta de tipo estructural BEA con boro (borosilicato) y un agente estructurante orgánico que es el hidróxido de 2-N,N,N,trimetil adamantamonio, y se calienta a una temperatura adecuada de 60 a 220°C.

45 las condiciones de puesta en contacto son:

- 50
- B/Si atómica comprendida entre 0,06 y 0,2, de preferencia 0,1 a 0,2
  - agente estructurante/Si comprendida entre 0,10 y 0,4 de preferencia entre 0,15 y 0,35
  - H<sub>2</sub>O/Si comprendida entre 20 y 60, de preferencia entre 30 y 50 y se calcina el producto obtenido.

55 12. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora en forma aluminosilícica es una zeolita SSZ 26, una zeolita SSZ 33 intercambiada con el aluminio o una zeolita CIT-1 intercambiada con aluminio.

13. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la zeolita precursora en forma borosilícica es una zeolita SSZ 33 o una zeolita CIT-1.

60 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 11, en el cual la relación atómica agente estructurante/Si está comprendida entre 0,22 y 0,28 y de forma preferida comprendida entre 0,24 y 0,26.

## ES 2 165 662 T3

15. Utilización de una zeolita según una de las reivindicaciones 1 a 4, o preparada según una de las reivindicaciones 5 a 14, en un procedimiento de craqueo catalítico de una carga hidrocarbonada.

5 16. Utilización de una zeolita según la reivindicación 15, en una composición catalítica que comprende un catalizador de craqueo distinto de la indicada zeolita.

17. Utilización según la reivindicación 16, en la cual los porcentajes ponderales son los siguientes:

- 10 a) de 0,1 a 60 %, de preferencia de 4 a 50 % y de manera aún más preferida de 10 a 40 % en peso de al menos una zeolita distinta de la zeolita según la invención y de preferencia la zeolita Y de estructura faujasita,
- b) de 0,01 a 60 %, de preferencia de 0,05 a 40 % y de manera aún más preferida de 0,1 a 20 % de al menos una zeolita de tipo estructural CON en forma de hidrógeno y,
- 15 c) estando el complemento constituido por al menos una matriz.

20

25

30

35

40

45

50

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---