



No. 10-153589- -00007-0000

Fecha: 2013-06-27 15:51:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 25

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA**P-2603**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **10.153.589**

Solicitud de patente a nombre de **ECOPETROL S.A.**

Yo, SILVANA MARIA LOPEZ DÍAZ, actuando como apoderada sustituta de acuerdo con la sustitución adjunta y como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 A No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de **ECOPETROL S.A.** domiciliada en Bogotá, Colombia, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio 5726 notificado por fijación en lista el 2 de abril de 2013, nos permitimos manifestar lo siguiente:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial de nuevo la memoria descriptiva y las reivindicaciones donde se realizaron los siguientes cambios:

En la Descripción:

- ✓ Se reemplazó el término “rata” por la expresión apropiada “velocidad” en la nueva página 7.
- ✓ En la nueva página 6 de corrigió la relación de Si/Al, la cual queda entre 10 y 300 de acuerdo con lo indicado en las reivindicaciones.
- ✓ Se corrigieron errores mínimos de ortografía.

En las Reivindicaciones:

- ✓ En la reivindicación 1 se canceló el término “que oscilan”. Adicionalmente, se canceló la característica relacionada con el material del reactor.
- ✓ Se modificó la reivindicación 2 en aras de especificar que el proceso de modificación por incorporación de fósforo durante la síntesis lleva a la modificación de la distribución de sitios ácidos que es una de sus características.
- ✓ La reivindicación 15 se modifica eliminando el efecto de mayor concentración de sitios fuertes, dejándose la característica principal y la característica de que el fósforo queda dentro de la estructura de la zeolita.
- ✓ La reivindicación 11 se modificó en aras de reemplazar el término impreciso “rata” por el término apropiado “velocidad”.

Estas modificaciones se realizan con el fin de superar las objeciones de claridad planteadas por el señor examinador en su concepto técnico y no implican ampliación alguna de la materia objeto inicialmente presentada. En este sentido, nos permitimos

decir que no se presenta tasa adicional dado que el nuevo capítulo reivindicatorio corresponde esencialmente al mismo originalmente presentado.

2. Claridad

En relación con las objeciones indicadas en el concepto técnico, nos permitimos decir que el nuevo capítulo reivindicatorio cumple cabalmente con este requisito a la luz de las modificaciones expuestas en el punto 1 de este memorial.

En relación con la reivindicación 14, atentamente nos permitimos manifestar que el solicitante no se encuentra de acuerdo con eliminar las características de diámetro, y longitud de los extrudados dado que dichas características son rasgos esenciales de los extrudados. De hecho, es la presentación en que estos catalizadores son fabricados para aplicaciones en reactores de lechos empacados. Por lo tanto, respetuosamente solicitamos que sea retirada esta objeción.

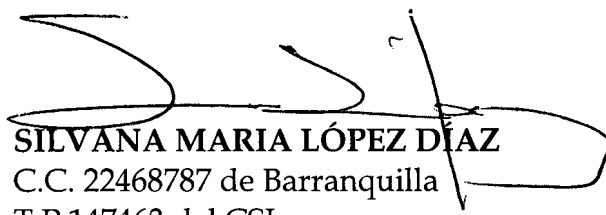
3. De la novedad y el Nivel inventivo

Dado que el señor examinador indica que luego de consultadas las fuentes documentales y bases de datos con las que cuenta su Despacho, no se encontraron documentos que anticipen el objeto de la invención, entendemos que se ha reconocido la novedad y nivel inventivo de la presente invención.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por el señor examinador, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención ruego expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que mi mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *"habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares"* y *"(..) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso"*, respectivamente (El subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional

Señor Superintendente,


SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ
C.C. 22468787 de Barranquilla
T.P 147463 del CSJ
notificaciones@clarkemodet.com.co
NRA.

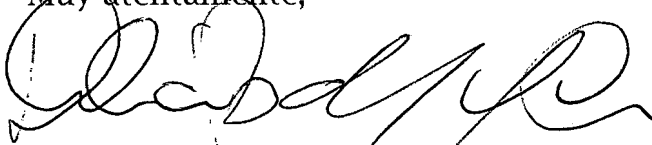
P-2603

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

REF: 401 - EXPEDIENTE No. 10.153.589
SOLICITANTE: ECOPETROL S.A.

Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D' ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53 Piso 6, Edificio Segovia Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Muy atentamente,



DILIA RODRIGUEZ D' ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución

SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.
personalmente por Dña. Rodrañez

D. Alemón
quien exhibió la c.c. 41054882 Bogotá

y Tarjeta Profesional No. 170824 C.S.J.

Fecha

[Signature]

Guillermo Chávez Cristancho
NOTARIO



18 JUN 2013

PROCESO PARA LA MODIFICACIÓN DE ZEOLITA POR INCORPORACIÓN DE FÓSFORO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y CATALIZADORES PARA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS

5 CAMPO TECNOLÓGICO

Esta invención se relaciona con un proceso para producir catalizadores que intervienen en el proceso de oligomerización de olefinas livianas, a fin de producir hidrocarburos en el rango de la gasolina, el diesel y bases lubricantes, y con catalizadores obtenidos mediante dicho proceso, los cuales se basan en zeolitas con fósforo incorporado durante su síntesis. Con estos nuevos catalizadores se mejora la actividad, la selectividad y la estabilidad, toda vez que ellos presentan mayor cantidad de sitios ácidos fuertes, lo que se traduce en superior eficiencia del proceso, así como en mejor calidad del producto.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La oligomerización de olefinas, en particular olefinas $C_2 - C_6$ es un proceso ampliamente usado en la industria para producir combustibles del tipo gasolinas u olefinas superiores que se usan como precursores para plastificantes, tenso activos o aditivos para bases lubricantes. Aproximadamente existen 70 plantas en el mundo con este propósito y emplean como catalizador ácido fosfórico sólido soportado. Dentro de las desventajas de este tipo de catalizadores están que no son regenerables, tienen baja selectividad y causan problemas de disposición del catalizador gastado. Por tal razón, se ha planteado como opción el empleo de zeolitas como catalizadores.

Las zeolitas son tamices moleculares compuestos de aluminio-silicatos cristalinos que conforman una estructura microporosa tridimensional. Esta estructura cristalina se forma a partir de tetraedros de AlO_2 y SiO_2 y se caracteriza por tener un sistema de poros de dimensiones uniformes y con alta capacidad de intercambio iónico, lo que permite generar diferentes tipos de sitios activos para un sinnúmero de reacciones químicas. Estos materiales se preparan normalmente en forma sódica o potásica usando procedimientos que involucran cristalización a partir de diferentes precursores de aluminio y silicio, que pueden finalmente constituir una mezcla de óxidos. Después de la cristalización, que toma desde

algunas horas hasta varios días, la zeolita sódica, se separa, lava y seca, como se indica en la patente U.S 3355246. Descripciones detalladas de los métodos de preparación y uso de las zeolitas se pueden encontrar en las patentes US 2.882.243, US 2.971.824, US 3.003.778 y US 3.247.195.

5

La facilidad de intercambiar metales u otros elementos en la estructura de las zeolitas permite generar materiales con composiciones altamente activas y selectivas en un sinnúmero de aplicaciones, entre ellas las que se describen en las patentes US 3.140.249 y US 3.140.253.

10

Una de las zeolitas de mayor interés es la zeolita ZSM-5 la cual tiene una estructura del tipo MFI, que fue divulgada por primera vez en la patente US 3.702.886. De acuerdo con lo establecido con dicho documento, la síntesis de la zeolita ZSM-5 se hace generalmente en medio básico en presencia agentes

15 estructurantes como los bromuros o hidróxidos de tetrapropilamonio y cationes alcalinos. Aplicando este proceso se han obtenido zeolitas ZSM-5 con composiciones de Si/Al de valores de 10 a mayores de 300.

Muchos desarrollos relacionados con zeolitas se han centrado en mejorar su

20 desempeño y estabilidad catalítica mediante la incorporación de elementos como fósforo, el cual le confiere estabilidad térmica y mejor desempeño catalítico en procesos que exigen altas temperaturas y condiciones severas. A la fecha, la incorporación de fósforo se ha realizado usando métodos post síntesis, específicamente mediante impregnación de la zeolita previamente cristalizada,

25 como se menciona en US 2001/0144514.

Entre las patentes relacionadas con zeolitas y fósforo se encuentra la patente US 3.972.832, donde se usa la zeolita ZSM-5 en reacciones de conversión de parafinas. En este caso, la zeolita es tratada con soluciones de compuestos de

30 fósforo, los cuales son incorporados por impregnación hasta lograr una concentración entre 0.78% y 4.5% de fósforo.

En este mismo contexto se encuentra la patente US 4.548.914, que describe otra modificación de la zeolita ZSM-5 que involucra impregnación con fósforo u otros

35 elementos como magnesio y calcio. La zeolita impregnada es luego tratada bajo condiciones hidrotérmicas para mejorar su estabilidad a las altas temperaturas y a

condiciones oxidantes. Otros documentos que se refieren a este tema son la solicitud de patente europea EP 296582, que divulga una modificación de un catalizador del tipo aluminosilicato mediante impregnación con compuestos de fósforo y metales como manganeso y cobalto, y la patente US 7.622.413 que
5 enseña un aditivo multifuncional que maximiza el rendimiento de olefinas livianas y que posee tolerancia hacia los metales contaminantes y consiste de una zeolita, la cual es impregnada con fósforo y tierras raras.

Por su parte, las patentes US 4.356.338 y US 4.456.780 mencionan métodos para
10 extender la vida de catalizadores basados en la zeolita ZSM-5 mediante tratamiento de impregnación con compuestos de fósforo en niveles entre 2 y 15 % en fósforo. Luego estos catalizadores son tratados bajo condiciones hidrotérmicas usando temperaturas de entre 250 y 1000°C y niveles de vapor de agua desde 5% a 100% de fósforo durante tiempos entre 15 minutos hasta 1000 horas.

15 Es más, el documento US 5.888.921 enseña un proceso para obtener un tamiz molecular binario en el que zeolita cristalina en polvo se agrega a una lechada que comprende ácido fosfórico, una fuente de alúmina, una sal metálica y una amina. La lechada es mezclada hasta por 12 horas en un recipiente de teflón a
20 temperatura ambiente, llevada a un autoclave y luego puesta en un horno a una temperatura de 130 °C por hasta 168 horas con el fin de formar el catalizador. El producto es luego lavado, secado y calcinado en nitrógeno a una temperatura de hasta 570°C por hasta 15 horas y luego, en aire por hasta 3 horas.

25 Sumada a la información se encuentra la patente US 5.171.921, que reporta un método para producir olefinas usando catalizadores del tipo ZSM-5 con relaciones Si/Al de 20 a 60 y modificados por impregnación con compuestos de fósforo desde niveles de fósforo entre 0.1 y 10 % y tratados en ambientes de vapor de agua a temperaturas desde 500 hasta 700°C, presiones entre 1 y 5 atm y por tiempos
30 entre 1 y 48 horas.

Incluso, la patente US 7.786.337 se refiere a un proceso de oligomerización de una oleofina que se caracteriza porque la materia prima es contactada con una zeolita cristaliza y con un catalizador que comprende ácido fosfórico sólido.

Aún cuando han sido muchos los esfuerzos para implementar el uso de la zeolita ZSM-5 en esta aplicación, gracias a su sistema poroso que permite controlar el grado de ramificación y producir oligómeros mayores en el rango del diesel o base lubricantes, incluso hasta valores superiores al 30%, los procesos industriales se realizan empleando como catalizador ácido fosfórico sólido soportado, a pesar de que sus rendimientos de destilados son del orden del 10%, pues la implementación basada en zeolitas no ha sido posible debido a la rápida desactivación que ellas presentan.

- 10 Considerando la mejor actividad de las zeolitas sobre el ácido fosfórico, sería ideal contar con catalizadores a base de zeolitas cuya estabilidad a lo largo del tiempo sea mayor y presenten una mejor actividad y selectividad.

RESUMEN DE LA INVENCION

15

En la presente invención se describe un proceso para la modificación de zeolitas con fósforo incorporado durante su síntesis. El método de modificación se lleva a cabo mediante la incorporación de una cantidad de fósforo en la forma de ácido fosfórico o sales de fosfato en la etapa de preparación del gel de síntesis de zeolita, específicamente después de la adición de la fuente de silicio. Seguido se ajusta el pH en el caso que se utilice como fuente de fósforo el ácido fosfórico y la zeolita en forma sódica es luego intercambiada con amonio para la formación de los sitios ácidos.

20

- 25 Igualmente, hace parte de la invención el catalizador obtenido mediante el proceso anterior, el cual presenta mayor concentración de sitios ácidos fuertes, los cuales son el resultado de la presencia del fósforo dentro de la estructura cristalina de la zeolita.

30

La zeolita activa de la presente invención se usa preferiblemente en procesos de producción de oligómeros en el rango de la gasolina, el diesel y las bases lubricantes obtenidas a partir de olefinas livianas como propano, butanos u olefinas superiores, bajo las condiciones de reacción para oligomerización.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGURA 1. Comparación de la conversión de propileno en función del tiempo de reacción de catalizadores impregnados versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

FIGURA 2. Comparación de los rendimientos de productos en el rango de C_3 a C_7 en función del tiempo de reacción de catalizadores impregnados versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

FIGURA 3. Comparación de los rendimientos de productos en el rango de C_8+ en función del tiempo de reacción de catalizadores impregnados versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

FIGURA 4. Comparación de la conversión de propileno en función del tiempo de reacción de catalizadores sin fósforo versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

FIGURA 5. Comparación de los rendimientos de productos en el rango de C_3 a C_7 en función del tiempo de reacción de catalizadores sin fósforo versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

FIGURA 6. Comparación de los rendimientos de productos en el rango de C_8 a C_{12} en función del tiempo de reacción de catalizadores sin fósforo versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

FIGURA 7. Comparación de los rendimientos de productos en el rango de $C_{12}+$ en función del tiempo de reacción de catalizadores sin fósforo versus los catalizadores de la invención, que comprenden fósforo incorporado durante la síntesis.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 El proceso para la modificación de zeolitas con fósforo incorporado durante la síntesis se basa en la adición de una cantidad de fósforo en la forma de ácido fosfórico o sales de fosfato en la etapa de preparación del gel de síntesis de la zeolita, específicamente después de la adición de la fuente de silicio.

10 El proceso inicia definiendo la relación Si/Al nominal que se pretende sintetizar, lo cual permite determinar la relación molar del gel de síntesis que incluye todos los componentes que harán parte del proceso para la producción de la zeolita. De manera preferida, la relación Si/Al nominal se encuentra entre 10 y 300. El proceso se puede efectuar utilizando diferentes fuentes de los componentes del gel de síntesis.

15

En una primera etapa se homogeniza la fuente de aluminio con agua y NaOH y seguido se adiciona la fuente de silicio, manteniendo la agitación hasta la formación de un gel homogéneo, libre de aglomeraciones, en ese momento se adiciona la fuente de fósforo y se ajusta el pH con NaOH a valores entre 12 y 14.

20

Esta mezcla es agitada durante 3 a 8 horas, después de lo cual se agrega un agente estructurante seleccionado a partir de sales de tetrapropil amonio, preferiblemente dicho agente es bromuro de tetrapropil amonio (TPABr), y se continua la agitación durante 30 a 60 minutos más.

25

El gel obtenido es transferido a un reactor con sello hermético, de acero inoxidable con recubrimiento de teflon, y se calienta durante 1 a 7 días, de manera preferida de 1 a 3 días, a una temperatura entre 170°C a 200°C, estando la temperatura óptima entre 185°C y 195°C, y aún mejor 190°C, hasta obtener la zeolita cristalizada que es entonces sometida a una etapa de filtración y lavado, para

30

remover el exceso de materias primas residuales, y secada a temperaturas que oscilan entre 60°C y 120°C.

35

Con el fin de activar la zeolita cristalizada, ésta es sometida a una etapa de intercambio iónico en la cual el sodio es reemplazado por amonio usando soluciones frescas de NH_4NO_3 . Este procedimiento se repite varias veces hasta reducir las cantidad de sodio a valores menores de 0.5% en peso de la zeolita

total. La zeolita en forma amónica es luego secada en un rango de temperaturas entre 100°C y 120°C por tiempos desde 1 a 3 horas y calcinada a una velocidad de calentamiento de 1°C/min a 5°C/min hasta alcanzar una temperatura entre 520°C y 560°C, esta temperatura es sostenida por un periodo de 5 horas a 24 horas hasta lograr la descomposición del amonio.

En procura de obtener las partículas de catalizador que serán empleadas en el proceso de oligomerización, la zeolita activada es sometida a una etapa de extrusión para lo cual la zeolita en polvo es mezclada en porcentajes entre 20% a 60% en peso de zeolita con matrices de soporte, preferiblemente a base de alúmina o caolín, y luego, con agentes peptizantes seleccionados a partir del grupo que consiste de ácido nítrico, ácido acético y ácido fórmico, cuya concentración fluctúa entre 0,5% y 5%, de manera preferida entre 0,5% a 1,5% hasta conseguir una pasta homogénea y con buenas propiedades de fluidez para su posterior extrusión. Los extrudados resultantes, que pueden ser cilíndricos o trilobulares, son posteriormente secados, calcinados y cortados. Con el fin de lograr una buena superficie de contacto en el lecho catalítico, las partículas de catalizador tienen un diámetro de 0,1 cm a 0,2 cm y una longitud que fluctúa entre 0,3 cm y 0,8 cm.

20

En una modalidad preferida, la zeolita se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23 y ZSM-48, de manera preferida la zeolita es ZSM-5 o ZSM-11.

En relación con las materias primas para la producción de la zeolita, es importante que la fuente de aluminio se seleccione a partir de alúmina o aluminato de sodio, preferiblemente aluminato de sodio; la fuente de silicio es elegida del grupo que consiste de sílica en polvo o sílica coloidal, preferiblemente sílica coloidal; mientras que la fuente de fósforo es ácido fosfórico o sales de fosfato, preferiblemente fosfato tribásico de sodio.

30

En una alternativa preferida de la invención la relación Si/Al nominal está entre 30-100, la cantidad nominal de fósforo en forma de P_2O_5 adicionada se encuentra entre 0,5% y 15% de las moles totales de óxido de silicio en la mezcla del gel de síntesis.

35

También es parte de la invención el catalizador obtenido mediante el proceso anterior, el cual presenta como principal característica una mayor concentración de sitios ácidos fuertes, los cuales son el resultado de la presencia del fósforo dentro de la estructura cristalina de la zeolita.

5

El análisis detallado de las propiedades de la zeolita que compone el catalizador producido mediante el proceso de la invención se muestra en la tabla 1.

	Si/Al	P (% p/p)	Na (% p/p)	% Cristalinidad	Acidez ($\mu\text{molNH}_3/\text{g}$)	Área (m^2/g)
Composiciones y propiedades obtenidas en las zeolitas de la presente invención	12-150	0,002-0,35	0,015-0,5	85-100	300-1200	150-450

10 A continuación se presentan seis ejemplos donde se comparan las cualidades del catalizador desarrollado mediante el proceso de la presente invención y la estabilidad, actividad y selectividad de otros catalizadores existentes en el estado de la técnica.

15 **EJEMPLO 1**

Zeolita ZSM-5 preparada usando como fuentes de silicio y aluminio, sílica y alúmina, respectivamente y adicionando fósforo durante la síntesis.

20 0,2 g de γ -alumina se mezclaron con 0,6 g de NaOH y 52,5 g de agua desionizada durante 10 minutos con agitación continua. Luego se adicionaron lentamente 10,6 g de sílica gel y después de 10 min de agitación se adicionaron 0,5 mL de H_3PO_4 . Para restablecer el pH al valor medido antes de la adición del H_3PO_4 , se adiciona la cantidad de NaOH requerido para mantener un pH de 13. El gel formado se
25 agitó durante 6 horas y luego se adicionaron 2,3 g de TPABr. Después de 45 minutos de agitación, el gel se transfirió a un reactor hermético de acero inoxidable con recubrimiento de teflon y se llevó a una estufa de calentamiento por convección durante 24 horas a 190 °C bajo presión autogena. Pasado este tiempo el sólido precipitado se filtró y lavó con agua desionizada y se secó a 60°C. La
30 zeolita en su forma ácida se obtuvo haciendo tres intercambios iónicos consecutivos por 3 horas, cada uno con soluciones frescas de NH_4NO_3 0,2M,

usando una relación de solución a gramos de zeolita de 50 mL/g y una temperatura de 50°C. Luego el sólido se calcinó a 550°C durante 6 horas para obtener la zeolita cristalizada reivindicada en esta solicitud.

5 EJEMPLO 2

Zeolita ZSM-5 preparada usando como fuentes de silicio y aluminio, sílica y alúmina, respectivamente y adicionando fósforo después de la síntesis.

- 10 Se preparó una zeolita H-ZSM-5 siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, exceptuando la adición de la cantidad de fuente de fósforo (H_3PO_4) y la respectiva cantidad de NaOH necesaria para ajustar el pH del gel inicial. Para obtener el catalizador impregnado al 1% de P_2O_5 la zeolita HZSM-5 calcinada se mezcló con agua desionizada en proporción 30% a 70% p/p, respectivamente, y
- 15 se sometió a calentamiento y agitación de 250 a 300rpm. Al alcanzar una temperatura entre 80 y 85°C se agregaron 0,016 mL de H_3PO_4 (Carlo Erba al 85%) por gramo de zeolita, y se continuó el calentamiento hasta alcanzar una temperatura entre 95°C a 100 °C hasta evaporación. El sólido se calcinó a 550 °C durante 6h para obtener la zeolita impregnada con fósforo.

20

La tabla 2 muestra la composición de las zeolitas preparadas en los ejemplos 1 y 2.

	Na (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)	Si/Al
Ejemplo 1: adición de fósforo durante la síntesis.	0.03	0.40	33.1	0.003	83.4
Ejemplo 2: adición de fósforo después de la síntesis.	0.02	0.42	32.3	0.5	77.1

25 EJEMPLO 3

- Las zeolitas ZSM-5 preparadas según los ejemplos 1 y 2 se evaluaron como catalizadores en la reacción de oligomerización de propileno. Las partículas de los catalizadores se prepararon por extrusión en una extrusora de tornillo, usando
- 30 40% de zeolita y 60% de matriz de alúmina tipo bohemita. Como agente

peptizante se usó una solución al 1% en peso de HNO_3 . Luego, los extrudados se secaron por 3 horas aproximadamente a 110°C y posteriormente, se fracturaron hasta obtener partículas cilíndricas de 0,1 cm a 0,2 cm de diámetro y 0,3 a 0,5 cm de longitud. Estas se calcinaron a 550°C por 6 horas.

5

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable de 1,2 cm de diámetro con controles de temperatura, presión y flujo másico y un gramo de catalizador extrudado en la zona isotérmica del reactor.

- 10 La mezcla inicial contenía 5% de propileno en N_2 y se ajustó un flujo 44mL/min. Los experimentos se realizaron a 270°C y 2,5 MPa con 1 g de catalizador. Los resultados de la evaluación catalítica se presentan en las figuras 1, 2 y 3.

- 15 Considerando los datos reportados en la figura 1, se observa que la incorporación de fósforo durante la síntesis produce un catalizador que mantiene la actividad inicial durante el tiempo total de reacción, mientras el catalizador obtenido por impregnación de fósforo pierde su actividad inicial luego de la segunda hora de reacción. Esto demuestra claramente la superioridad del catalizador elaborado mediante el proceso de la invención, sobre los catalizadores impregnados de
20 fósforo, que constituyen el estado de la técnica más cercano.

- En relación con los resultados exhibidos en las figuras 2 y 3, es evidente el mejor desempeño del catalizador de la invención pues muestra mayores rendimientos de productos en los rangos de C_3 a C_7 especialmente.

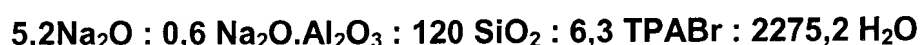
25

EJEMPLO 4

Zeolita ZSM-5 preparada usando como fuentes de silicio y aluminio, silicato de sodio y aluminato de sodio, respectivamente y sin adición de fósforo.

30

La relación molar del gel de síntesis se muestra a continuación (Si/Al nominal ≈ 100).



35

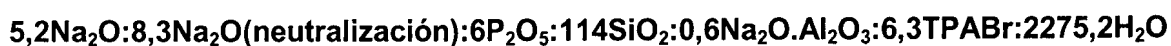
El procedimiento de síntesis de la zeolita fue el siguiente: 1,4 g de hidróxido de sodio se adicionaron a 60,3mL de agua desionizada, luego se añadieron 0,25g de aluminato de sodio. Esta solución se agitó durante 10 minutos; luego, se agregaron 60,1g de fuente de silicio, lentamente para evitar aglomeraciones, manteniendo la agitación durante 4 h. Finalmente, se agregaron 4,19g de TPABr y se agitó por 45 minutos más.

El gel resultante se cargó en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón y se calentó a 190°C durante 24 horas para la cristalización bajo presión autógena. Pasado este tiempo, el reactor se enfrió rápidamente, los sólidos fueron recuperados por filtración al vacío, lavados hasta tener un pH neutro, y secados a 100 °C durante una noche. Posteriormente, se les realizó un proceso de intercambio iónico en un rotaevaporador, para obtener la zeolita en su forma ácida. Se hacen 3 intercambios sucesivos de 3 horas, cada uno, con una solución fresca 0,2 M de nitrato de amonio y una agitación de 80 rpm, adicionando 50 mL de solución por cada gramo de zeolita sódica. Después del proceso de intercambio iónico los sólidos se lavaron, se secaron a 100 °C por 3 h y se calcinaron a 550°C por 6 horas para obtener la zeolita sin fósforo.

20 EJEMPLO 5

Zeolita ZSM-5 preparada usando como fuentes de silicio y aluminio, silicato de sodio y aluminato de sodio, respectivamente y con adición de fósforo durante la síntesis.

Para la incorporación de fósforo durante la síntesis se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 4. No obstante, la composición molar del gel de síntesis se modifica para mantener la relación Si/Al de dicho ejemplo. Esto se hizo reduciendo la cantidad de fuente de silicio, para lo cual se usaron 57,1g y se adicionaron 2,1mL de H₃PO₄ al 86% y 3,14g NaOH para reajustar el pH. El ácido fosfórico y el reajuste del pH se hacen después de la adición de la fuente de silicio.



Las tablas 3 y 4 muestran los resultados del análisis elemental y de la determinación de acidez obtenidos de los sólidos preparados de acuerdo con lo establecido en los ejemplos 4 y 5.

5 **Tabla 3**

Sólido	Si (% p/p)	Al (% p/p)	Si/Al	Na (% p/p)	P (% p/p)
H- ZSM5 sin fósforo	40,26	0,6835	58,9	0,34	-
H-ZSM5 con incorporación de fósforo durante la síntesis	40,41	0,86546	46,7	0,33	0,0124

Tabla 4

	Temperatura máxima del pico de baja T.	Temperatura máxima del pico de alta T.	Acidez total µmoles NH ₃ /g	Acidez débil µmoles NH ₃ /g	Acidez fuerte µmoles NH ₃ /g
H- ZSM5 sin fósforo	250	380	650	469	181
H-ZSM5 con incorporación de fósforo durante la síntesis	250	400	698	457	241

EJEMPLO 6

10

Las zeolitas de los ejemplos 4 y 5 fueron evaluadas en la oligomerización de propileno siguiendo las condiciones descritas en el ejemplo 3. Los resultados de esta evaluación se presentan en las figuras 4, 5, 6 y 7.

15

En la figura 4 se evidencia que la presencia de fósforo, específicamente su incorporación durante la síntesis, origina un catalizador que mantiene la actividad inicial durante el tiempo total de reacción, mientras el catalizador sin fósforo presenta una baja actividad durante todo el tiempo de reacción evaluado. Complementando esta información, las figuras 5, 6 y 7, reflejan un mejor desempeño del catalizador de la invención con rendimientos de productos en los rangos de C₃ a C₇, C₈ a C₁₂ y C₁₂+ notablemente mayores que los obtenidos con el catalizador sin fósforo.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la modificación de zeolitas con fósforo incorporado durante la síntesis caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

 - a. Homogenizar la fuente de aluminio con agua y NaOH,
 - b. Adicionar la fuente de silicio, manteniendo la agitación hasta la formación de un gel homogéneo,
 - c. Agregar la fuente de fósforo y ajustar el pH con NaOH a valores entre 12 y 14 y agitar la mezcla durante 3 a 8 horas,
 - d. Añadir el agente estructurante seleccionado a partir de sales de tetrapropilamonio y agitar durante 30 a 60 minutos,
 - e. Transferir el gel obtenido en el paso d) a un reactor con sello hermético y calentar por 1 a 7 días a temperatura entre 170°C a 200°C hasta obtener la zeolita cristalizada, y
 - f. Filtrar y lavar la zeolita cristalizada para remover el exceso de materias primas residuales y secarla a temperaturas entre 60°C y 120°C.
2. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque el fósforo incorporado durante la síntesis permite controlar la distribución de acidez de la zeolita el cual se ha aplicado a las zeolitas ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23 y ZSM-48, de manera preferida la zeolita es ZSM-5 o ZSM-11.
3. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque la relación Si/Al nominal se encuentra entre 10 y 300.
4. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 3, caracterizado porque la relación Si/Al nominal se encuentra preferiblemente entre 30 y 200.
5. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de aluminio que se adiciona en el paso a) se selecciona a partir de alúmina o aluminato de sodio, preferiblemente aluminato de sodio.

6. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de silicio que se adiciona en el paso b) es elegida del grupo que consiste de sílica o sílica coloidal.
- 5 7. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de fósforo que se adiciona en el paso c) es ácido fosfórico o sales de fosfato, preferiblemente fosfato tribásico de sodio.
- 10 8. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 7, caracterizado porque la cantidad nominal de fósforo en forma de P_2O_5 que se agrega en el paso c) se encuentra entre 0,5% y 15% de las moles totales de óxido de silicio en la mezcla del gel de síntesis.
- 15 9. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque la agente estructurante del paso d) es bromuro de tetrapropil amonio (TPABr).
- 20 10. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 1, caracterizado porque el paso e) de calentamiento se realiza de 1 a 3 días a una temperatura óptima entre 185°C y 195°C, y aún mejor 190°C.
- 25 11. El proceso para la modificación de zeolitas de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además comprende los siguientes pasos para activar la zeolita:
 - g. Intercambio iónico en la cual el sodio es reemplazado por amonio usando soluciones frescas de NH_4NO_3 ,
 - h. Repetir la etapa g) varias veces hasta reducir las cantidad de sodio a valores menores de 0.5% en peso de la zeolita total,
 - 30 i. Secar la zeolita amónica entre 100°C y 120°C por 1 a 3 horas y
 - j. Calcinar la zeolita en forma amónica a un velocidad de calentamiento de 1°C/min a 5°C/min hasta alcanzar una temperatura entre 520°C y 560°C por un periodo de 5 horas a 24 horas hasta lograr la descomposición del amonio.
- 35 12. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 11, caracterizado porque la zeolita activada, libre de amonio y en polvo es

mezclada en porcentajes entre 20% a 60% en peso de zeolita con matrices de soporte y agentes peptizantes seleccionados a partir del grupo que consiste de ácido nítrico, ácido acético y ácido fórmico y luego extrudada, secada, calcinada y cortada, para producir el catalizador que será empleado en el proceso de oligomerización.

5

13.El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 12, caracterizado porque el agente peptizante es adicionado en una concentración de 0,5% a 5% de ácido.

10

14. El proceso para la modificación de zeolitas de la reivindicación 12, caracterizado porque los extrudados son cilíndricos o trilobulares que tienen un diámetro de 0.1 cm a 0.2 cm y una longitud que fluctúa entre 0,3 cm y 0,8 cm.

15

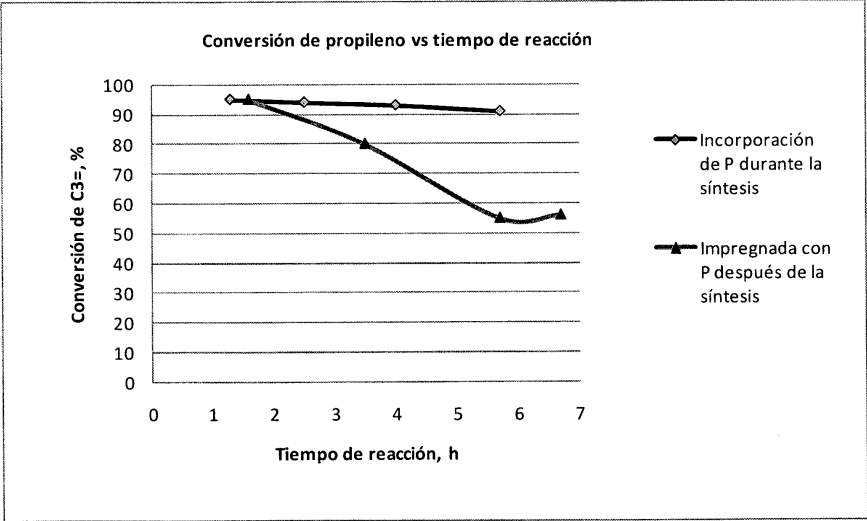
15.Un catalizador a base de zeolita caracterizado porque es obtenido mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y presenta fósforo dentro de la estructura cristalina de la zeolita.

20

16.El catalizador de la reivindicación 15 caracterizado porque la zeolita que lo compone tiene una relación Si/Al entre 12 y 150 y comprende un porcentaje de fósforo desde 0,002% hasta 0,35 % p/p, un contenido de sodio entre 0,015% y 0,5%, una cristalinidad relativa entre 85% y 100%, una acidez entre 300 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ y 1200 $\mu\text{molNH}_3/\text{g}$ y un área superficial de 150 m^2/g a 450 m^2/g .

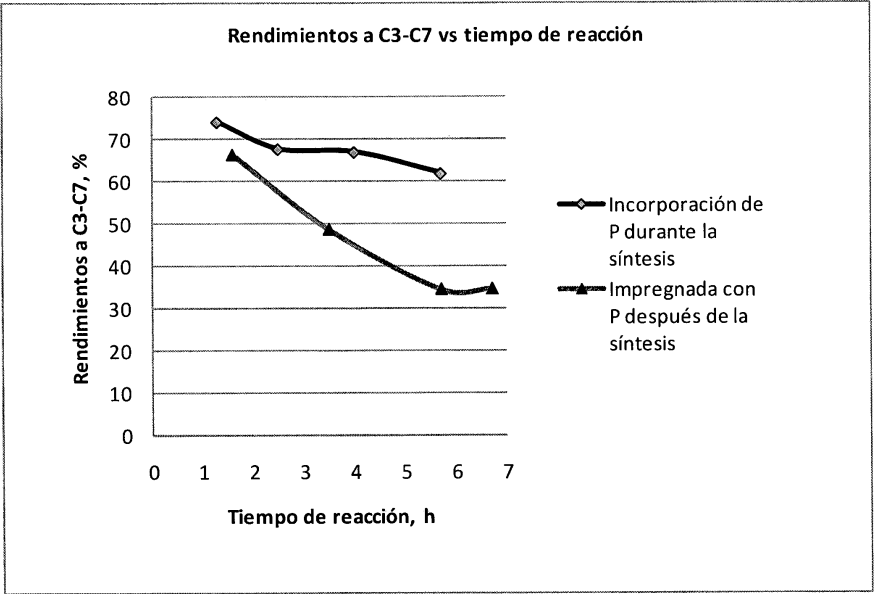
25

FIGURA 1



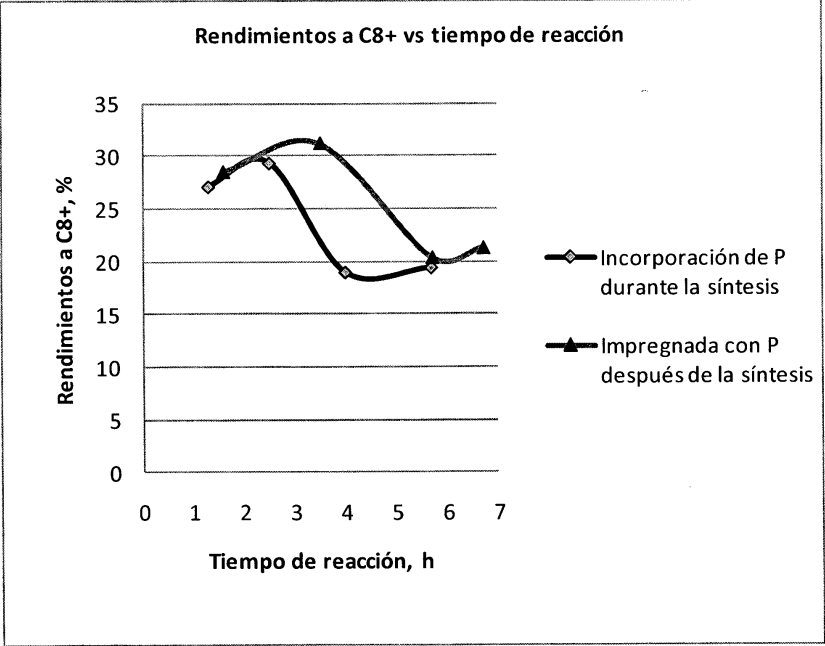
19

FIGURA 2



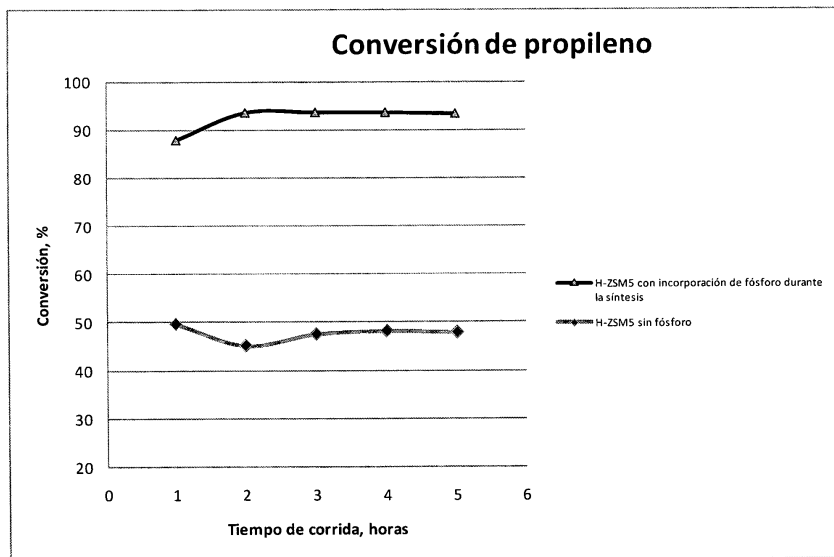
20

FIGURA 3



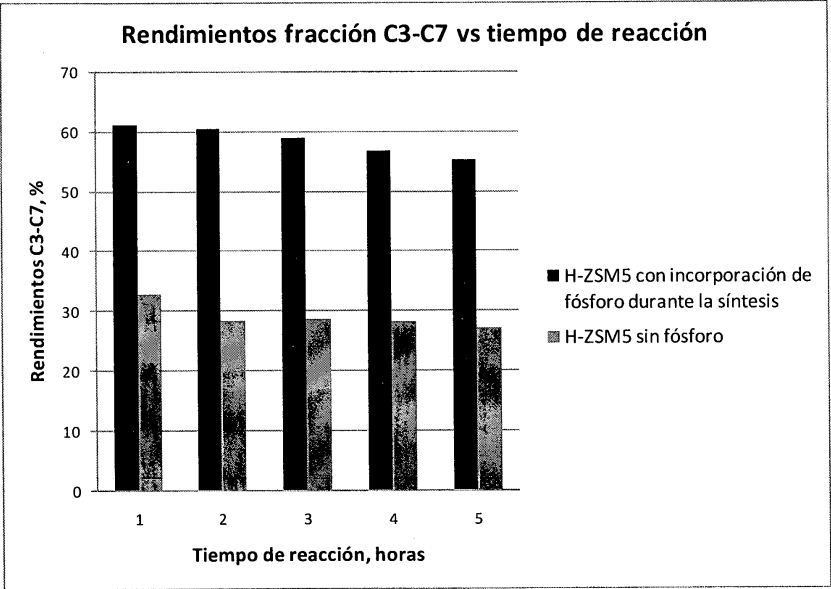
12

FIGURA 4



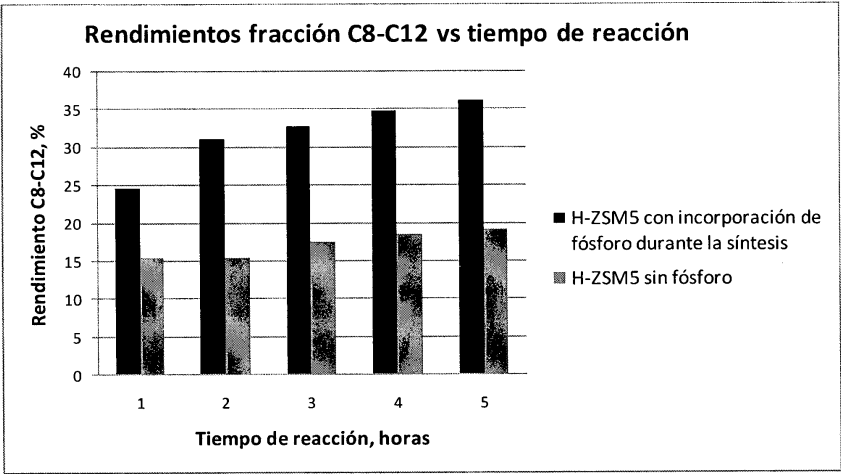
22

FIGURA 5



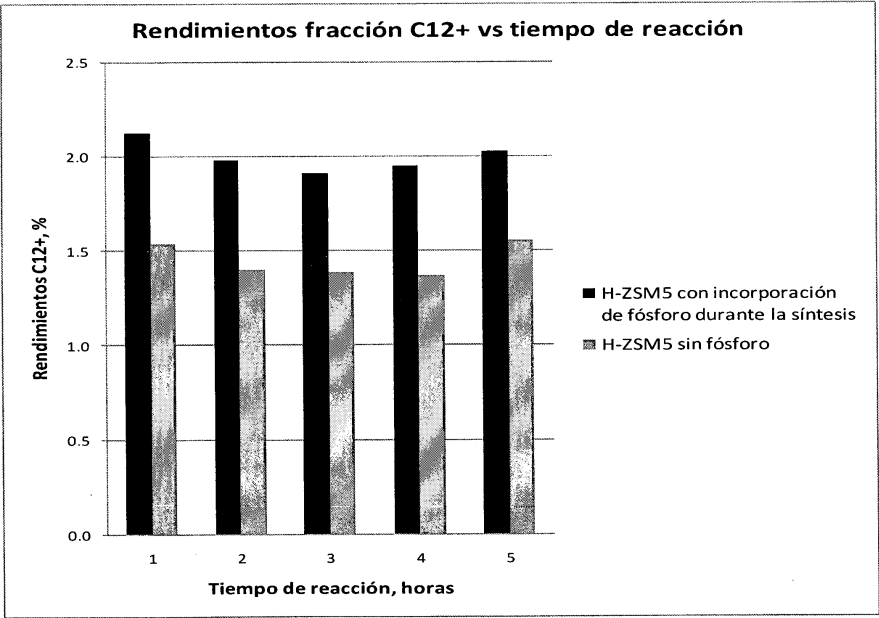
23

FIGURA 6



h2

FIGURA 7



22