



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 851**

51 Int. Cl.:  
**B01J 23/40** (2006.01)  
**C10G 45/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00401163 .1**  
96 Fecha de presentación : **27.04.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1048346**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2000**

54 Título: **Catalizador a base de metal noble débilmente dispersado y su utilización para la conversión de cargas hidrocarbonadas.**

30 Prioridad: **29.04.1999 FR 99 05495**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.06.2011**

73 Titular/es: **INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**  
**1 & 4 avenue de Bois-Préau**  
**92852 Rueil Malmaison, Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Marchal-George, Nathalie;**  
**Benazzi, Eric;**  
**Cseri, Tivadar y**  
**Kasztelan, Slavik**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 851 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Catalizador a base de metal noble débilmente dispersado y su utilización para la conversión de cargas hidrocarbonadas

5 La presente invención se refiere a un catalizador utilizado en los procedimientos de conversión de cargas pesadas y en particular de cargas parafínicas que tienen contenidos reducidos de metales. Esta conversión está acompañada generalmente por una hidroisomerización de las n-parafinas.

10 Es particularmente ventajoso para la hidroconversión (particularmente la hidroisomerización) de cargas tales como, por ejemplo, cargas parafínicas obtenidas del procedimiento de Fischer-Tropsch, residuos de hidrocrackeo, para obtener productos de muy alto valor añadido tales como los aceites de base o destilados medios que tienen una muy buena estabilidad al frío y un muy buen índice de cetano.

15 Todos los catalizadores utilizados actualmente en hidroconversión y/o hidroisomerización son de tipo bifuncionales que asocian una función ácido a una función hidrogenante. La función ácido es aportada por soportes de grandes superficies ( $150$  a  $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , generalmente) que presentan una acidez superficial, tales como alúminas halogenadas (cloradas o fluoradas particularmente), alúminas fosforadas, combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, sílice-alúminas y aluminosilicatos. La función hidrogenante es aportada por uno o más metales del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, tales como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o por una asociación de al menos un metal del grupo VI tales como cromo, molibdeno y tungsteno y al menos un metal del grupo VIII.

25 El equilibrio entre las dos funciones, ácido e hidrogenante, es el parámetro fundamental que rige la actividad y la selectividad del catalizador. Una función ácido débil y una función hidrogenante fuerte dan catalizadores poco activos y selectivos hacia la isomerización, mientras que una función ácido fuerte y una función hidrogenante débil dan catalizadores muy activos y selectivos hacia el craqueo. Una tercera posibilidad es utilizar una función ácido fuerte y una función hidrogenante fuerte para obtener un catalizador muy activo pero también muy selectivo hacia la isomerización. Por lo tanto, es posible, seleccionando juiciosamente cada una de las funciones, ajustar el par  
30 actividad/selectividad del catalizador.

Existen numerosos procedimientos y catalizadores.

35 De este modo, la patente US-A-5834522 y la solicitud de patente WO-A-95/26819 describen un catalizador amorfo a base de metal noble y de sílice-alúmina que presenta características físico-químicas precisas y entre otras, una dispersión en metal noble comprendida entre el 20 y el 100%.

40 Los documentos EP-A-0899013 y WO-A-9524360 describen catalizadores que contienen metales del grupo VIII sobre un soporte.

45 En este procedimiento, así como en todos los procedimientos catalíticos en general, se sabe bien que, para mejorar el rendimiento del catalizador, debe procurarse que, entre otros factores, la dispersión del metal noble sea lo más elevada posible. De este modo, durante la generación por ejemplo, se determinan de forma precisa las condiciones operatorias para evitar la formación de aglomerados de metal y/o redispersar el metal aglomerado.

50 Ahora bien, en oposición total a esta enseñanza admitida comúnmente como evidencia, se ha descubierto, continuando estos trabajos de investigación sobre la fase metálica, que una dispersión débil del metal noble asociada ventajosamente a una distribución de tamaño de las partículas metálicas particular conducía a catalizadores aún más selectivos en isomerización.

El objeto de la invención se describe en las reivindicaciones independientes 1 y 7. Otros aspectos se definen en las reivindicaciones dependientes 2-6 y 8-15. Preferiblemente, la fracción de las partículas de metal noble que tienen un tamaño inferior a 2 nm representa, como máximo, el 2% en peso del metal noble depositado sobre el catalizador.

55 Ventajosamente, al menos el 70% (preferiblemente al menos el 80%, y mejor al menos el 90%), de las partículas de metal noble presentan un tamaño superior a 4 nm (% en número).

60 El soporte es ventajosamente un soporte ácido amorfo, no contiene tamiz molecular, el catalizador no contiene entonces tamiz molecular.

El soporte ácido puede seleccionarse entre el grupo formado por una sílice alúmina, óxido de boro, una circona en solitario o en mezcla entre ellos o con una matriz (no ácida por ejemplo).

65 El soporte ácido se selecciona generalmente entre el grupo formado por una sílice-alúmina, una alúmina halogenada (fluorada preferiblemente), una alúmina dopada con silicio (silicio depositado), una mezcla de alúmina - óxido de titanio, una circona sulfatada, un circona dopada con tungsteno, y sus mezclas entre ellas o con al menos una matriz

amorfa seleccionada entre el grupo formado por, por ejemplo, alúmina, óxido de titanio, sílice, óxido de boro, magnesia, circonita y arcilla.

Los soportes preferidos son sílice-alúmina amorfa y sílice-alúmina-óxido de titanio (amorfo).

La medición de la acidez es bien conocida por el especialista en la técnica. Esta medición puede realizarse, por ejemplo, mediante desorción a temperatura programada (TPD) con amoníaco, mediante medición infrarroja de moléculas absorbidas (piridina, CO...), ensayo catalítico de craqueo o de hidrocraqueo sobre molécula modelada....

Un catalizador preferido, de acuerdo con la invención, comprende (preferiblemente está esencialmente constituido por) del 0,05 al 10% en peso de al menos un metal noble del grupo VIII depositado sobre un soporte amorfo de sílice-alúmina.

De forma más detallada, las características del catalizador son:

Contenido de sílice: el soporte preferido utilizado para la elaboración del catalizador descrito en el marco de esta patente está compuesto por sílice  $\text{SiO}_2$  y por alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde la síntesis. El contenido de sílice del soporte, expresado en porcentaje en peso, está generalmente comprendido entre el 1 y el 95%, ventajosamente comprendido entre el 5 y el 95% y preferiblemente entre el 10 y el 80% y aún más preferiblemente entre el 20 y el 70% incluso entre el 22 y el 45%. Este contenido de sílice se mide perfectamente con ayuda de la fluorescencia de rayos X.

Naturaleza del metal noble (cualquier catalizador): para este tipo particular de reacción, la función metálica es aportada por un metal noble del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos y más particularmente platino y/o paladio.

Contenido de metal noble (cualquier catalizador): el contenido de metal noble, expresado en % en peso de metal con respecto al catalizador, está comprendido entre el 0,05 y el 10 y más preferiblemente comprendido entre el 0,1 y el 5.

Dispersión del metal noble (cualquier catalizador): la dispersión, que representa la fracción de metal accesible al reactivo con respecto a la cantidad total de metal del catalizador, puede medirse, por ejemplo, mediante valoración de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . El metal se reduce previamente, es decir que sufre un tratamiento en flujo de hidrógeno a alta temperatura en condiciones tales que todos los átomos de platino accesibles al hidrógeno se transformen en forma metálica. A continuación, un flujo de oxígeno es enviado en condiciones operativas adecuadas para que todos los átomos de platino reducido accesibles al oxígeno se oxiden a la forma  $\text{PtO}_2$ . Calculando la diferencia entre la cantidad de oxígeno introducida y la cantidad de oxígeno saliente, se accede a la cantidad de oxígeno consumida. A partir de este último valor puede deducirse la cantidad de platino accesible al oxígeno. La dispersión es entonces igual a la relación de cantidad de platino accesible al oxígeno respecto a la cantidad total de platino del catalizador. En nuestro caso, la dispersión es inferior al 20%; también es superior al 1% o mejor al 5%.

Tamaño de las partículas medido mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (cualquier catalizador): para determinar el tamaño y la distribución de las partículas de metal se utilizó la Microscopía Electrónica de Transmisión. Después de la preparación, la muestra de catalizador se tritura finamente en un mortero de ágata y a continuación se dispersa en etanol mediante ultrasonidos. Se realizan extracciones en diferentes puntos que permiten asegurar una buena representatividad de tamaño y se depositan sobre una rejilla de cobre recubierta por una fina película de carbono. Las rejillas se secan a continuación al aire bajo una lámpara infrarroja antes de introducirlas en el microscopio para la observación. Para estimar el tamaño medio de las partículas de metal noble, se realizan varios cientos de mediciones a partir de varias decenas de imágenes. El conjunto de estas mediciones permite realizar un histograma de distribución del tamaño de las partículas. De este modo, se puede estimar de forma precisa la proporción de partículas que corresponden a cada ámbito de tamaño de las partículas.

Distribución del metal noble en el grano (cualquier catalizador): la distribución del metal noble representa la distribución del metal en el interior del grano de catalizador, pudiendo estar el metal bien o mal dispersado. De este modo, es posible obtener el platino mal distribuido (por ejemplo detectado en una corona cuyo grosor es netamente inferior al radio del grano) pero bien dispersado, es decir que todos los átomos de platino, situados en la corona, serán accesibles a los reactivos. En nuestro caso, la distribución del platino es homogénea, es decir que el perfil del platino, medido según el método de la microsonda de Castaing, presenta un coeficiente de distribución superior a 0,1 ventajosamente superior a 0,2 y preferiblemente superior a 0,5.

Superficie BET: la superficie BET del soporte (cualquier soporte) está comprendida generalmente entre 100  $\text{m}^2/\text{g}$  y 500  $\text{m}^2/\text{g}$  y preferiblemente comprendida entre 250  $\text{m}^2/\text{g}$  y 450  $\text{m}^2/\text{g}$  y para los soportes a base de sílice-alúmina, aún más preferiblemente entre 310  $\text{m}^2/\text{g}$  y 450  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Volumen poroso global del soporte: para los soportes a base de sílice-alúmina es generalmente inferior a 1,2 ml/g y preferiblemente comprendido entre 0,3 y 1,10 ml/g y aún más ventajosamente inferior a 1,05 ml/g.

5 La preparación y la conformación de la sílice-alúmina y de cualquier soporte en general se realizan mediante métodos habituales bien conocidos por el especialista en la técnica. De forma ventajosa, previamente a la impregnación del metal, el soporte podrá someterse a una calcinación como por ejemplo un tratamiento térmico a 300-750°C (se prefieren 600°C) durante un periodo comprendido entre 0,25 y 10 horas (se prefieren 2 horas) al 0-30% en volumen de vapor de agua (se prefiere aproximadamente el 7,5% para una matriz de sílice-alúmina).

10 La sal de metal se introduce mediante uno de los métodos habituales utilizados para depositar el metal (preferiblemente platino) en la superficie de un soporte. Uno de los métodos preferidos es la impregnación en seco que consiste en la introducción de la sal de metal en un volumen de solución que es igual al volumen poroso de la masa de catalizador a impregnar. Antes de la operación de reducción y para obtener la distribución en tamaño de las partículas metálicas, el catalizador sufre una calcinación en aire húmedo a 300-750°C (se prefieren 550°C) durante 0,25-10 horas (se prefieren 2 horas). La presión parcial de H<sub>2</sub>O durante la calcinación es, por ejemplo, de 0,05 bares a 0,50 bares (se prefieren 0,15 bares). Otros métodos de tratamiento conocidos que permiten obtener la dispersión inferior al 20% son adecuados en el marco de la invención.

20 La invención también se refiere a un procedimiento de conversión de cargas que contienen hidrocarburos con el catalizador descrito anteriormente. La conversión está acompañada generalmente por una hidroisomerización de las parafinas. El procedimiento tiene la ventaja de la flexibilidad: de acuerdo con el grado de conversión, la producción se dirige más a los aceites o a los destilados medios. La conversión varía generalmente entre el 5-90%.

25 Antes de la utilización en la reacción de conversión, el metal contenido en el catalizador es reducido. Uno de los métodos preferidos para realizar la reducción del metal es el tratamiento en hidrógeno a una temperatura comprendida entre 150°C y 650°C y una presión total comprendida entre 0,1 y 25 MPa. Por ejemplo, una reducción consiste en una fase estable a 150°C de 2 horas y a continuación un aumento de temperatura hasta 450°C a la velocidad de 1°C/minuto y a continuación una fase estable 2 horas a 450°C; durante toda esta etapa de reducción, el caudal de hidrógeno es de 1000 l de hidrógeno/l de catalizador. También se observa que cualquier método de reducción *ex-situ* es adecuado.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse para tratar cargas variadas tales como los cortes obtenidos de los procedimientos de Fischer-Tropsch, destilados medios (gasóleos, destilados obtenidos de FCC es decir LCO y HCO) residuos al vacío, residuos de hidrocrackeo, residuos atmosféricos, polialfaolefinas, aceites de síntesis....

40 La carga a tratar en la mayor parte de los casos es un corte C<sub>10</sub><sup>+</sup> que contiene compuestos de punto de ebullición inicial superior a aproximadamente 170°C, preferiblemente un corte pesado con punto de ebullición de al menos 260°C y ventajosamente al menos el 20% incluso al menos el 50% de la carga (y preferiblemente al menos el 80%) con un punto de ebullición de al menos 340°C incluso de al menos 350°C. Preferiblemente, el punto de ebullición inicial es de al menos 370°C incluso al menos 380°C.

45 Las cargas que pueden tratarse de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden contener parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y también heterociclos y con una proporción importante de n-parafinas de alto peso molecular y de parafinas muy poco ramificadas también de alto peso molecular.

50 Estas cargas pueden contener fragmentos parafínicos o ser moléculas totalmente parafínicas, y el contenido de átomos de carbono aromáticos es, como máximo, del 20% en peso de la totalidad de los átomos de carbono de la carga.

55 Estas cargas contienen generalmente moléculas con al menos aproximadamente 20 átomos de carbono que tienen fragmentos parafínicos o que son moléculas completamente parafínicas. La hidroisomerización conduce entonces a productos isoparafínicos.

60 El catalizador, tal como se ha descrito, es particularmente activo para la conversión (incluyendo la hidroisomerización) por ejemplo de las cargas obtenidas del procedimiento de Fischer-Tropsch para obtener, con buenos rendimientos, productos que pueden utilizarse a continuación como componentes de productos lubricantes o para obtener destilados medios que tienen una buena estabilidad al frío y un índice de cetano elevado.

65 Todas las cargas limpias pueden ser tratadas. Se entiende por carga limpia las cargas cuyo contenido de azufre es inferior a 1000 ppm en peso y preferiblemente inferior a 500 ppm en peso y aún más preferiblemente inferior a 300 ppm en peso o mejor a 200 ppm en peso. El contenido de nitrógeno es inferior a 200 ppm en peso y preferiblemente inferior a 100 ppm en peso y aún más preferiblemente inferior a 50 ppm en peso. El contenido de metales de la carga tales como níquel y vanadio es extremadamente reducido, es decir inferior a 50 ppm en peso y de manera más ventajosa inferior a 10 ppm en peso, o mejor inferior a 2 ppm en peso.

La carga se pone en contacto con el catalizador de conversi3n-hidroisomerizaci3n en una zona (o un reactor) de conversi3n, a una presi3n parcial de hidr3geno de 2 a 25 MPa, y ventajosamente de 2 a 20 MPa, y preferiblemente de 2 a 18 MPa, a una temperatura comprendida entre 200 y 450°C, ventajosamente entre 250 y 450°C, y preferiblemente entre 300 y 450°C y a3n m3s ventajosamente entre 320 y 450°C, con una velocidad espacial volum3trica por hora comprendida entre 0,1 y 10 h<sup>-1</sup> ventajosamente entre 0,2 y 10 h<sup>-1</sup>, y preferiblemente entre 0,5 y 5 h<sup>-1</sup>, y una proporci3n volum3trica de hidr3geno/hidrocarburos de 100 a 2000 litro/litro. El efluente obtenido del reactor de conversi3n-hidroisomerizaci3n se fracciona en diferentes cortes petrol3feros convencionales tales como gas, gasolinas, destilados medios y "residuo isomerizado". La fracci3n denominada "residuo isomerizado" representa la fracci3n m3s pesada obtenida durante el fraccionamiento y es de 3sta de donde se extrae la fracci3n oleosa. Tradicionalmente, la extracci3n de la fracci3n oleosa tiene lugar durante la operaci3n denominada desparafinado. La elecci3n de las temperaturas durante la etapa de fraccionamiento de los efluentes obtenidos del reactor de conversi3n-hidroisomerizaci3n puede variar en gran medida en funci3n de las necesidades espec3ficas del refinador.

15 Para obtener una carga limpia en la entrada del reactor de conversi3n-hidroisomerizaci3n, es necesario a menudo prever un hidrot ratamiento previo.

Por ejemplo, en el caso en el que los contenidos de productos insaturados u oxigenados son susceptibles de conllevar una desactivaci3n muy importante del sistema catal3tico, la carga obtenida del procedimiento de Fischer-Tropsch deber3, antes de entrar en la zona de conversi3n-hidroisomerizaci3n, someterse a un hidrot ratamiento en una zona de hidrot ratamiento. Se hace reaccionar a hidr3geno con la carga en contacto con un catalizador de hidrot ratamiento cuyo papel es reducir el contenido de mol3culas hidrocarbonadas insaturadas y oxigenadas producidas durante la s3ntesis de Fischer-Tropsch. El contenido de ox3geno es, de este modo, como m3ximo del 0,2% en peso y preferiblemente, como m3ximo, del 0,1% en peso. El efluente procedente de esta zona de hidrot ratamiento se trata a continuaci3n en la zona de conversi3n-hidroisomerizaci3n.

El catalizador de hidrot ratamiento (utilizable para cualquier carga mencionada) es un catalizador sin actividad craqueante que comprende al menos una matriz preferiblemente a base de al3mina y al menos un metal o compuesto de metal que tiene una funci3n hidro-deshidrogenante. La matriz se selecciona entre el grupo formado por al3mina, s3lice-al3mina, 3xido de boro, magnesia, circonita, 3xido de titanio, arcilla o una combinaci3n de estos 3xidos. La funci3n hidro-deshidrogenante puede asegurarse preferiblemente mediante al menos un metal o compuesto de metal del grupo VIII tales como n3quel y cobalto particularmente. Tambi3n puede utilizarse una combinaci3n de al menos un metal o compuesto de metal del grupo VI (particularmente molibdeno o tungsteno) y de al menos un metal o compuesto de metal del grupo VIII (particularmente cobalto y n3quel) de la clasificaci3n peri3dica de los elementos. El componente de hidro-deshidrogenaci3n tambi3n puede ser un metal noble (se prefieren platino, paladio), por ejemplo a raz3n del 0,01 al 5% en peso con respecto al catalizador terminado. La concentraci3n de metal del grupo VIII no noble, cuando 3ste se utiliza, est3 generalmente comprendida entre el 0,01 y el 15% en peso con respecto al catalizador terminado.

40 Este catalizador tambi3n podr3 contener ventajosamente f3sforo; en efecto, este compuesto aporta dos ventajas a los catalizadores de hidrot ratamiento: facilidad de preparaci3n, particularmente durante la impregnaci3n de las soluciones de n3quel y de molibdeno, y mejor actividad de hidrogenaci3n.

La concentraci3n total de metales de los grupos VI y VIII, expresada en 3xidos de metales, est3 comprendida entre el 5 y el 40% en peso y preferiblemente entre el 7 y el 30% en peso y la proporci3n en peso expresada en 3xido de metal (o de metales) del grupo VI respecto a metal (o metales) del grupo VIII est3 comprendida entre 1,25 y 20 y preferiblemente entre 2 y 10. La concentraci3n de 3xido de f3sforo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ser3 generalmente inferior al 15% en peso y preferiblemente inferior al 10% en peso.

50 Puede utilizarse un catalizador que contiene boro y f3sforo de acuerdo con la patente EP-297.949. La suma de las cantidades de boro y de f3sforo, expresadas respectivamente en peso de tri3xido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y pent3xido de f3sforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), con respecto al peso del soporte es de aproximadamente el 5 al 15% y la relaci3n at3mica de boro respecto a f3sforo es de aproximadamente 1:1 a 2:1 y al menos el 40% del volumen poroso total del catalizador terminado est3 contenido en los poros de di3metro medio superior a 13 nan3metros. Preferiblemente, la cantidad de metal del grupo VI tal como molibdeno o tungsteno, es tal que la relaci3n at3mica de f3sforo respecto al metal del grupo VIB es de aproximadamente 0,5:1 a 1,5:1; las cantidades de metal del grupo VIB y de metal del grupo VIII, tal como n3quel o cobalto, son tales que la relaci3n at3mica de metal del grupo VIII respecto al metal del grupo VIB es de aproximadamente 0,3:1 a 0,7:1. Las cantidades de metal del grupo VIB expresadas en peso de metal con respecto al peso de catalizador terminado es de aproximadamente el 2 al 30% y la cantidad de metal del grupo VIII expresada en peso de metal con respecto al peso de catalizador terminado es de aproximadamente el 0,01 al 15%.

Se prefieren los catalizadores NiMo sobre al3mina, NiMo sobre al3mina dopada con boro y f3sforo y NiMo sobre s3lice-al3mina. Ventajosamente, se seleccionar3 al3mina eta o gamma.

65 En la zona de hidrot ratamiento, la presi3n parcial de hidr3geno est3 comprendida entre 0,5 y 25 MPa, ventajosamente entre 0,5 y 20 MPa y preferiblemente entre 2 y 18 MPa y la temperatura entre 250 y 400°C y

preferiblemente entre 300 y 380°C. En estas condiciones operatorias, la duración del ciclo del sistema catalítico es al menos igual a un año y preferiblemente igual a 2 años y la desactivación del catalizador, es decir el aumento de temperatura que debe sufrir el sistema catalítico para que la conversión sea constante, es inferior a 5°C/mes y preferiblemente inferior a 2.5°C/mes. En estas condiciones, el contenido de moléculas insaturadas y oxigenadas se reduce a menos del 0,5% y a aproximadamente el 0,1% en general.

El efluente obtenido de la conversión de acuerdo con la invención (particularmente con hidroisomerización, y en particular a partir de una carga previamente hidrotratada) se fracciona en al menos un destilado medio (queroseno, gasóleo) y/o al menos una fracción pesada que, preferiblemente, tiene un punto de ebullición inicial de al menos 350°C, siendo dicha fracción pesada (aceite) eventualmente desparafinada con disolvente.

Los aceites obtenidos gracias al procedimiento de la invención presentan muy buenas características, debido a su carácter muy parafínico. Por ejemplo, el índice de viscosidad (VI) del aceite obtenido después del desparafinado con disolución MEK/tolueno del corte pesado (350<sup>+</sup>, y preferiblemente 380<sup>+</sup>) es igual o superior a 130 y preferiblemente superior a 135 y el punto de fluidez inferior o igual a -12°C. El rendimiento de aceite con respecto al residuo depende de la conversión global de la carga. En el caso de la presente invención, este rendimiento está comprendido entre el 5 y el 100% en peso y preferiblemente superior al 10% y aún más ventajosamente superior al 50%. En una realización ventajosa, al menos una parte de la fracción no oleosa, obtenida durante la etapa de desparafinado con disolvente del residuo isomerizado, se recicla en la zona de hidrotratamiento y/o en la zona de hidroisomerización.

Los destilados medios obtenidos gracias al procedimiento de la invención presentan características muy buenas en frío (gran proporción de parafinas isomerizadas) y un índice de cetano elevado (gran proporción de parafinas). Por ejemplo, el índice de cetano es superior a 55 y preferiblemente superior a 60. El punto de fluidez es inferior a -7°C y preferiblemente inferior a -12°C. El rendimiento de destilados medios depende de la conversión global de la carga. En el caso de la presente invención, este rendimiento está comprendido entre el 5 y el 100% en peso y preferiblemente es superior al 10% y aún más ventajosamente superior al 60%. En una realización ventajosa, al menos una parte del residuo isomerizado, se recicla en la zona de hidrotratamiento y/o en la zona de hidroisomerización, lo que permite aumentar el grado de isomerización de las parafinas y, por lo tanto, mejora más las propiedades en frío de los destilados medios obtenidos.

Con respecto a los catalizadores bien dispersados (tal como se describen en el documento WO-95/2.6819, por ejemplo), los catalizadores de acuerdo con la invención muestran una selectividad netamente mejorada hacia los productos isomerizados así como lo mostrarán los ejemplos. De este modo, las calidades de los aceites mejoran, así como las propiedades en frío y el índice de cetano mejoran.

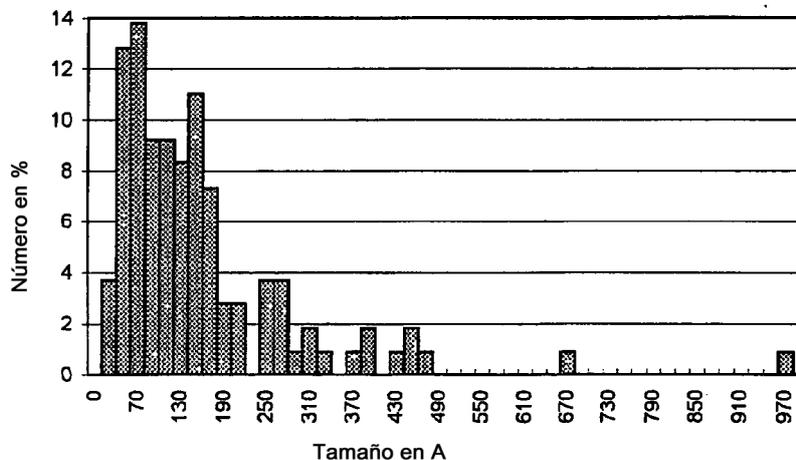
Los ejemplos presentados a continuación ilustran las características de la invención sin limitar, sin embargo, su alcance.

#### **Ejemplo 1: Preparación del catalizador A de acuerdo con la invención**

El soporte es una sílice-alúmina utilizada en forma de extrudatos. Ésta contiene el 29,3% en peso de sílice SiO<sub>2</sub> y el 70,7% en peso de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La sílice-alúmina, antes de la adición del metal noble, presenta una superficie de 330 m<sup>2</sup>/g y su volumen poroso total es de 0,87 cm<sup>3</sup>/g.

El catalizador A correspondiente se obtiene después de la impregnación del metal noble sobre el soporte. La sal de platino Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> se disuelve en un volumen de solución que corresponde al volumen poroso total a impregnar. El sólido se calcina a continuación durante 2 horas en aire humidificado (presión parcial de H<sub>2</sub>O = 0,15 bares) a 550°C. El contenido de platino es del 0,60% en peso. El volumen poroso, medido en el catalizador, es igual a 0,82 cm<sup>3</sup>/g, la superficie BET, medida en el catalizador, igual a 287 m<sup>2</sup>/g y el diámetro medio de los mesoporos, medido en el catalizador, de 7 nm. El volumen poroso correspondiente a los poros cuyo diámetro está comprendido entre 4 nm y 10 nm es de 0,37 cm<sup>3</sup>/g, es decir, el 44% del volumen poroso total. La dispersión del platino medida mediante valoración de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> es del 19%. Los resultados obtenidos mediante análisis locales en las imágenes de la Microscopía Electrónica de Transmisión indican una distribución de las partículas de metal noble cuya fracción inferior a 2 nm representa trazas de Pt, como máximo el 2% en peso de metal. El histograma de la fracción de las partículas cuyo tamaño es superior a 2 nm se representa en la figura a continuación. Este histograma muestra que las partículas que tienen un tamaño comprendido en el intervalo de tamaño de 13 ± 6 nm representan al menos el 70% del número de las partículas.

Histograma de las partículas de Pt sobre el catalizador A



**Ejemplo 2: Preparación del catalizador B, no de acuerdo con la invención**

5 El catalizador B se prepara a partir del mismo soporte de sílice-alúmina que el catalizador A. El catalizador B también se obtiene después de la impregnación del metal noble sobre el soporte. La sal de platino  $H_2PtCl_6$  se disuelve en un volumen de solución correspondiente al volumen poroso total a impregnar. El sólido se calcina a continuación durante 2 horas en aire seco a  $520^\circ C$ . El contenido de platino es del 0,60% en peso. Medida en el catalizador, la superficie BET es igual a  $312\text{ m}^2/g$ . La dispersión del platino medida mediante valoración de  $H_2/O_2$  es del 99%. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, el platino es difícil de detectar. Cuando se visualiza, está en forma de muy pequeñas partículas de 0,7 a 1,0 nm.

**Ejemplo 3: En la tabla a continuación, se han comparado los rendimientos obtenidos sobre moléculas modelos de los catalizadores A (de acuerdo con la invención) y B (no de acuerdo con la invención).**

15 El ensayo catalítico consiste en isomerizar el n-heptano a 330 y  $350^\circ C$  a 60 bares de presión total con una VVH de  $1\text{ h}^{-1}$  y una relación de los caudales de  $H_2/Heptano$  de 1000 l/l. Los catalizadores ensayados se reducen previamente *in situ* en la unidad. La tabla a continuación compara las actividades (conversión y selectividad) obtenidas con los catalizadores A y B. La conversión se calcula a partir del contenido de n-heptano. La isomerización, la hidrogenolisis y el craqueo se calculan a partir de los productos obtenidos. La isomerización es la reacción buscada, mientras que la hidrogenolisis y el craqueo son reacciones parásitas. Para cada magnitud, nos remitimos al valor obtenido a  $330^\circ C$  (1º valor) y el obtenido a  $350^\circ C$  (2º valor). La selectividad de los catalizadores se define mediante la media de las relaciones isomerización/conversión calculadas a 330 y  $350^\circ C$ .

Catalizador	Dispersión	Conversión	Isomerización	Hidrogenolisis	Craqueo	Selectividad en isom/conv.
	%	(%)	(%)	(%)	(%)	%
A	19	17,5-33,7	17,4-33,3	0	0,1-0,4	99
B	99	31,2-45,0	16,6-28,8	10,4-13,0	3,7-4,8	59

30 Una comparación entre los catalizadores A y B muestra que se obtiene una mejor selectividad en isomerización con el catalizador A, de acuerdo con la invención. La selectividad definida por la relación de isom/conv es del 99% en el catalizador A. En este catalizador, la hidrogenolisis es inexistente. Se piensa que este resultado está vinculado a la débil dispersión de la fase metálica. En efecto, la hidrogenolisis aparece vinculada, en este caso, a la presencia de las partículas de pequeño tamaño ( $< 2,0\text{ nm}$ ) correspondientes a una buena dispersión la fase metálica. Se señala que el catalizador B, no de acuerdo con la invención, tiene una selectividad menor en isomerización. Esta selectividad reducida está en gran parte vinculada a la presencia de la hidrogenolisis debida a las partículas de pequeño tamaño. Por el contrario, en el catalizador A, estas pequeñas partículas son casi inexistentes en la Microscopía Electrónica de Transmisión. De este modo, de forma inesperada, la débil dispersión metálica en el catalizador es, por lo tanto, muy ventajosa para la selectividad en isomerización.

**Ejemplo 4: Evaluación de los catalizadores A y B en hidroisomerización de una carga de Fischer-Tropsch para la producción de aceites y de destilados medios**

Los catalizadores cuya preparación se describe en los ejemplos 1 y 2 se utilizan para hidroisomerizar una carga de parafinas obtenidas de la síntesis de Fischer-Tropsch con el objetivo principal de obtener aceites. Para poder utilizar directamente los catalizadores de hidroisomerización, la carga se ha hidrotratado previamente y el contenido de oxígeno se redujo por debajo del 0,1% en peso. Las principales características de la carga hidrotratada son las siguientes:

punto inicial	170°C
punto al 10%	197°C
punto al 50%	350°C
punto al 90%	537°C
punto final	674°C
fracción 380 <sup>+</sup> (% en peso)	42
punto de fluidez	+73°C
densidad (20/4)	0,787

La unidad de ensayo catalítico comprende un solo reactor de lecho fijo, con circulación ascendente de la carga ("up-flow"), en el que se introducen 80 ml de catalizador. El catalizador se somete a continuación a una atmósfera de hidrógeno puro a una presión de 6 MPa para asegurar la reducción del óxido de platino a platino metálico y a continuación la carga se inyecta finalmente. La presión total es de 10 MPa, el caudal de hidrógeno es de 1000 litros de hidrógeno gaseoso por litro de carga inyectada, la velocidad espacial volumétrica por hora es de 2 h<sup>-1</sup> y la temperatura de reacción de 350°C. Después de la reacción, los efluentes se fraccionan en productos ligeros (gasolina PI-150°C), destilados medios (150-380°C) y residuo (380<sup>+</sup>). El residuo se desparafina con disolvente (metilisobutilcetona) a -20°C y se miden las características del aceite obtenido.

En la tabla a continuación se presentan los rendimientos para las diferentes fracciones y las características de los aceites obtenidos directamente con la carga y con los efluentes hidroisomerizados en el catalizador A (de acuerdo con la invención) y los hidroisomerizados en el catalizador B (no de acuerdo con la invención).

	Carga hidrotratada	Efluente hidroisomerizado	Efluente hidroisomerizado
Catalizador	/	A	B
Densidad de los efluentes a 15°C	0,790	0,779	0,768
% en peso 380 <sup>-</sup> / efluentes	58	69	72
% en peso 380 <sup>+</sup> / efluentes	42	31	28
Calidad del residuo 380 <sup>+</sup>			
Rendimiento del desparafinado (% en peso)	6	54	37
Rendimiento de aceite/carga	2,5	16,7	10,4
Calidad de la carga			
VI (Índice de Viscosidad)	143	138	132
Distribución por cortes			
PI-150	0	12	23
150-380	58	57	49
380 <sup>+</sup>	42	31	28
<b>Conversión neta en 380<sup>-</sup> (%)</b>	/	26,2	33,3

Se observa, de forma muy clara, que la carga no hidroisomerizada presenta un rendimiento en aceite extremadamente reducido, mientras que después de la operación de hidroisomerización el rendimiento en aceite es satisfactorio. La comparación entre los catalizadores A y B muestra que el rendimiento en aceite obtenido con el catalizador A (de acuerdo con la invención) es superior al obtenido con el catalizador B (no de acuerdo con la invención). Además, la calidad del aceite obtenido es mejor con el catalizador A (VI de 138) que con el catalizador B

(VI de 132). También en este caso, este resultado parece vinculado a la presencia de muy pequeñas partículas de platino en el catalizador B, lo que favorece una reacción parásita de hidrogenolisis y que aumenta la actividad craqueante del catalizador B con respecto al catalizador A (de acuerdo con la invención). Este aumento de la actividad craqueante del catalizador B con respecto al catalizador A se constata a nivel de la conversión neta en 380° que es claramente más elevada con el catalizador B que con el catalizador A y a nivel de la distribución por cortes de los efluentes obtenidos. El catalizador B conduce a una fracción ligera PI-150°C mayor (23%) que la obtenida con el catalizador A (solamente el 12%).

**Ejemplo 5: Evaluación del catalizador A durante un ensayo realizado para producir destilados medios.**

El catalizador cuya preparación se describe en el ejemplo 1 se utiliza para hidroisomerizar una carga de parafinas obtenidas de la síntesis de Fischer-Tropsch con el fin de obtener destilados medios (queroseno + gasóleo). Para poder utilizar directamente el catalizador de hidroisomerización, la carga se hidrotrató previamente y el contenido de oxígeno se redujo por debajo del 0,1% en peso. Las principales características de la carga hidrotratada son las siguientes:

punto inicial	170°C
punto al 10%	197°C
punto al 50%	350°C
punto al 90%	537°C
punto final	674°C
fracción 380° (% en peso)	42
punto de fluidez	+73°C
densidad (20/4)	0,787

La unidad de ensayo catalítico comprende un solo reactor de lecho fijo, con circulación ascendente de la carga ("up-flow"), en el que se introducen 80 ml de catalizador. El catalizador se somete a continuación a una atmósfera de hidrógeno puro a una presión de 12 MPa para asegurar la reducción del óxido de platino a platino metálico y a continuación se carga se inyecta finalmente. La presión total es de 12 MPa, el caudal de hidrógeno es de 1000 litros de hidrógeno gaseoso por litro de carga inyectada, la velocidad espacial volumétrica por hora es de 1 h<sup>-1</sup> y la temperatura de reacción de 365°C. Después de la reacción, los efluentes se fraccionan en productos ligeros (gasolina PI-150°C), queroseno (150-250°C), gasóleo (250-380°C) y residuo (380°).

A continuación se presentan los rendimientos y las características para las diferentes fracciones de los efluentes hidroisomerizados sobre catalizador A.

Distribución en cortes: (% en peso)

PI - 150°C:	17
150 - 250°C:	33
250 - 380°C:	47
380°:	3

Calidad de los productos destilados:

150 - 250°C	Límite de humos: 53 mm
	Punto de congelación: -41°C
250 - 380°C	Índice de cetano: > 70
	Punto de fluidez: -25°C

El catalizador A permite obtener buenos rendimientos en destilados medios (peso de la fracción de 150-250°C + peso de la fracción de 250-380°C = 80% en peso) a partir de una carga de parafinas obtenidas de la síntesis de Fischer-Tropsch y los destilados medios obtenidos son de muy buena calidad.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador que contiene al menos un metal noble depositado sobre un soporte ácido constituido por una sílice-alúmina amorfa de superficie comprendida entre  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  y **caracterizado por que** la dispersión del metal noble, medida mediante valoración de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , es superior al 1% e inferior al 19%.
- 10 2. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fracción de las partículas de metal noble que tienen un tamaño inferior a 2 nm representa, como máximo, el 2% en peso del metal noble depositado sobre el catalizador.
- 15 3. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos el 70% de las partículas de metal noble presentan un tamaño superior a 4 nm.
4. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el soporte contiene el 1 - 95% en peso de sílice y el catalizador el 0,05 - 10% en peso de metal noble.
- 20 5. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el metal noble se selecciona entre el grupo formado por platino y paladio.
6. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la dispersión del metal noble es superior al 5% e inferior al 19%.
- 25 7. Procedimiento de conversión de cargas que contienen hidrocarburos con un catalizador que contiene al menos un metal noble depositado sobre un soporte constituido por una sílice-alúmina amorfa de superficie comprendida entre  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , que presenta una dispersión del metal noble inferior al 20%.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, con un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que tiene lugar también una hidroisomerización de n-parafinas.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la carga que contiene hidrocarburos con punto de ebullición inicial superior a  $175^\circ\text{C}$  se pone en contacto con el catalizador a una presión parcial de hidrógeno de 2-25 MPa, una temperatura de  $200\text{-}450^\circ\text{C}$ , con una velocidad horaria de  $0,1 - 10 \text{ h}^{-1}$  y una proporción volumétrica de  $\text{H}_2$ /hidrocarburo de 100-2000 litro/litro.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la carga se selecciona entre cortes obtenidos del procedimiento de Fischer-Tropsch, destilados medios, residuos al vacío, residuos de hidrocrackeo, residuos atmosféricos, polialfaolefinas y aceites de síntesis.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la carga se sometió a hidrotratamiento previamente a la conversión-hidroisomerización para presentar un contenido de azufre inferior a 1000 ppm en peso, un contenido de nitrógeno inferior a 200 ppm en peso, un contenido de metales inferior a 50 ppm en peso y un contenido de oxígeno como máximo del 0,2% en peso.
- 50 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, en el que el efluente obtenido de la conversión con hidroisomerización de la carga previamente hidrotratada, se fracciona en al menos un destilado medio y/o al menos una fracción pesada con punto de ebullición inicial de al menos  $350^\circ\text{C}$ , estando dicha fracción pesada eventualmente desparafinada con disolvente.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 13, en el que el catalizador de hidrotratamiento contiene al menos un metal de los grupos VIII no noble y/o VIB y fósforo.
- 55 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el catalizador de hidrotratamiento contiene al menos un metal de los grupos VIII no noble y/o VIB y boro.