

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 229**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/62** (2006.01)

**C10G 65/04** (2006.01)

**B01J 21/12** (2006.01)

**B01J 23/46** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2009 E 09715364 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2247694**

54 Título: **Proceso para mejorar la calidad como combustibles de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas**

30 Prioridad:

**26.02.2008 IT MI20080299**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.08.2013**

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)  
Piazzale E. Mattei 1  
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**CALEMMA, VINCENZO;  
FERRARI, MARCO MASSIMO;  
GAGLIARDI, MARIA FEDERICA y  
BALDIRAGHI, FRANCO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 421 229 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

Proceso para mejorar la calidad como combustibles de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para mejorar la calidad como combustibles de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas y opcionalmente desaromatizadas, y en particular de gasoil de hidrocrackeo y LCO (LCO = aceite cíclico liviano). El proceso permite obtener combustible diesel de alta calidad por medio de la prácticamente completa eliminación de los compuestos aromáticos totales, de una disminución de la densidad y de la  $T_{95}$  y de un incremento del número de cetano.

10 **[0002]** La producción de combustibles destinados a ser usados en los motores de nueva generación que reducen las emisiones es uno de los principales problemas de la industria de la refinación. La definición de las futuras especificaciones para los combustibles sigue siendo tema de discusión, pero es segura la evolución hacia unas reglamentaciones cada vez más restrictivas con respecto a las emisiones, y esto requerirá productos con características notablemente distintas de las de los que están siendo usados actualmente, también desde un punto de vista composicional.

15 **[0003]** Con respecto, en particular, al gasoil para vehículos automóviles, además de la reducción del contenido de azufre son otros aspectos importantes ligados a la calidad y que serán probablemente objeto de reglamentaciones más estrictas en el futuro cercano: el contenido de compuestos poliaromáticos condensados, la densidad, la  $T_{95}$  (la temperatura a la cual es destilado el 95% del producto) y el número o índice de cetano. Desde este punto de vista, las parafinas son consideradas como los componentes más deseables, mientras que los compuestos aromáticos policondensados son los menos deseables puesto que tienen un número de cetano muy bajo y una densidad mucho más alta que la de las parafinas (especialmente si son lineales) con el mismo número de átomos de carbono. Con la máxima probabilidad, no todas las características anteriormente mencionadas serán objeto de futuras reglamentaciones, si bien es un resultado altamente deseable una reducción de compuestos aromáticos, y más en particular de compuestos poliaromáticos, debido a su impacto directo en las emisiones (Fuel, Volumen 82, 4ª Edición, Marzo de 2003, Páginas 385-393, "The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions"). Desde un punto de vista general, sería deseable obtener una reducción del contenido de estructuras aromáticas por medio de su hidrogenación y de su subsiguiente hidrodeseccicización hasta ser obtenidas parafinas normales e isoparafinas, y sobre todo n-parafinas, con compatibilidad con las propiedades en frío: los componentes más deseables son por consiguiente isoparafinas con un bajo grado de ramificación. Esto ocasiona un claro cambio de las propiedades de los combustibles diesel, tal como:

- 35 ● una disminución de la densidad;
- un incremento del número de cetano;
- una reducción de las emisiones;
- una reducción del punto de ebullición con el mismo número de átomos de carbono presentes en la molécula.

40 **[0004]** Son actualmente procesos comercialmente disponibles para obtener destilados medios con un reducido contenido de compuestos aromáticos: la desaromatización y el hidrocrackeo. En el primer caso, la desaromatización del material de alimentación esencialmente tiene lugar mediante la hidrogenación de las estructuras aromáticas con formación de las correspondientes estructuras nafténicas. En este caso hay:

- 45 ● una reducción de la densidad;
- una reducción del punto de ebullición;
- un modesto incremento del número de cetano;
- una limitada formación de productos con un peso molecular inferior con respecto al material de alimentación.

50 **[0005]** Una simple reducción de compuestos aromáticos con estructuras cicloalcano preserva el rendimiento a diesel pero mantiene indeseadas estructuras cíclicas y no incrementa significativamente el número de cetano (Fuel, Volumen 85, 5ª-6ª Edición, Marzo-Abril 2006, Páginas 643-656, "Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels").

55 **[0006]** En el último caso, el del hidrocrackeo, se obtiene la apertura de las estructuras cicloalcano a parafinas, con significativos incrementos del número de cetano, pero con una producción de fracciones livianas y una consiguiente pérdida de destilado medio.

60 **[0007]** Se siente por consiguiente la necesidad de un proceso alternativo que, además de saturar los anillos aromáticos, ocasione la apertura selectiva de los anillos nafténicos (Selective Ring Opening, SRO); y todo este proceso por consiguiente convierte los sistemas aromáticos, con uno o varios anillos condensados, en parafinas que hierven dentro de la gama de temperaturas de destilación del gasoil. Con esta finalidad, es necesario que la apertura del anillo nafténico tenga lugar por rotura de un enlace endocíclico C-C, para que el producto parafínico final tenga el mismo número de átomos de carbono como el nafteno de partida. Es también deseable que los enlaces C-C endocíclicos que se rompan comprendan también los adyacentes al (a los) carbocación (carbocarbones) terciario(s), a fin de formar principalmente parafinas lineales e isoparafinas con un débil grado de ramificación.

- 5 **[0008]** A este respecto, la US 5.763.731 propone el uso de Ir junto con un cocatalizador ácido del tipo zeolítico a fin de favorecer la concentración de los anillos que tienen de 6 a 5 átomos de carbono, puesto que éstos pueden ser más fácilmente sometidos a hidrogenólisis. Esta acidez ocasiona la excesiva formación de productos livianos de craqueo y parafinas altamente ramificadas, como consecuencia de la reacción de isomerización esquelética de las parafinas inicialmente presentes y las formadas como resultado del proceso de apertura de anillos.
- 10 **[0009]** A fin de superar este problema, la US 2002/0050466 describe el uso de un catalizador bimetálico de Ir-Pt soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuyo contenido de cada metal es de menos de un 2,0%, y preferiblemente < 1,0%, independientemente de la relación Ir/Pt. También en este caso, la acidez no se modula adecuadamente para obtener una mezcla de productos que tenga un alto número de cetano, hasta tal punto que es necesario mezclar los productos obtenidos con un gasoil que tenga un número de cetano de al menos 40.
- 15 **[0010]** La WO 2005/103207 describe el mejoramiento de destilados que contienen compuestos nafténicos mediante la transformación de dichos compuestos en los correspondientes derivados parafinicos, prevalentemente ramificados, para lo cual se hace uso de catalizadores que contienen Pt, Pd, Ir, Rh, Ru y Re y un silicoaluminato ácido seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un adecuado silicoaluminato micro-mesoporoso y una zeolita MTW.
- 20 **[0011]** La WO 2007/006473 describe un proceso para mejorar la calidad como combustibles de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas mediante un enriquecimiento en compuestos alquilbencénicos, al menos parcialmente derivados de la conversión de las estructuras nafta-aromáticas contenidas en dichas mezclas hidrotratadas.
- 25 **[0012]** La EP 1147811 describe un proceso para hidrotratar un material de alimentación hidrocarbúrico en presencia de un catalizador que comprende iridio en una cantidad de entre un 0,01 y un 5% en peso y un componente ácido que contiene una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que va desde 0,1 hasta 200, una superficie específica que está situada dentro de la gama de valores que va desde 25 hasta  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro medio de poro de más de 20Å.
- 30 **[0013]** La Solicitante ha descubierto ahora que es posible mejorar las propiedades como combustibles de adecuadas mezclas de hidrocarburos, en términos de una disminución de la densidad, un incremento del número de cetano, una reducción de emisiones y una reducción del punto de ebullición con el mismo número de átomos de carbono presentes en la molécula, a base de eliminar su contenido de estructuras aromáticas mediante su contemporánea hidrogenación e hidrodensificación, hasta ser obtenido un producto que contiene prevalentemente n-parafinas, isoparafinas y alquilnaftenos monocíclicos. La conversión de naftenos policíclicos es de más de un 50%. El nuevo proceso que permite obtener estos resultados hace uso de un catalizador particular y de unas adecuadas condiciones de reacción.
- 35 **[0014]** En particular, para el proceso de la presente invención se ha descubierto un sistema catalítico que es capaz de mejorar las propiedades como combustibles de adecuadas mezclas de hidrocarburos, bajo apropiadas condiciones de reacción, con una alta selectividad para productos de apertura de anillos, es decir, naftenos que contengan tan sólo un anillo, n-parafinas e isoparafinas, limitando los procesos de craqueo
- de las cadenas alquílicas unidas a los anillos nafténicos
  - de las parafinas presentes en el material de alimentación
  - de las parafinas formadas inicialmente por el proceso de hidrogenólisis.
- 40 **[0015]** La ventaja general es la de obtener un producto que hierve dentro de la gama de temperaturas de ebullición de un corte de gasoil, pero que tiene una densidad reducida y un número de cetano incrementado.
- 45 **[0016]** Un primer objeto de la presente invención por consiguiente se refiere a un proceso para mejorar las propiedades como combustibles de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas y posiblemente desaromatizadas, mediante reacción con hidrógeno, a una temperatura que va desde 250 hasta  $350^\circ\text{C}$ , a una presión de más de o igual a 50 bares, en presencia de una composición catalítica que comprende:
- 50 a) un componente metálico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de:
- iridio, en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica,
  - una mezcla de iridio y uno o varios metales Me seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de Pt, Pd,
- 55 Ru, Rh y Re, en donde dicha mezcla está en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica y está caracterizada por una relación en peso Ir/Me que va de 2 a 10;
- b) un componente ácido que contiene una sílice-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que va desde 50 hasta 500, una superficie específica de más de  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poros que va desde 0,3 hasta 1,3 ml/g y un diámetro medio de poro de menos de 40 Å.
- 60 **[0017]** El proceso de la presente invención permite obtener un considerable incremento del índice (número) de cetano y una disminución de la densidad y de la  $T_{95}$  de las mezclas así tratadas. El producto obtenido queda considerablemente enriquecido en compuestos n-parafinicos e isoparafinicos y compuestos alquilnafténicos con tan sólo un anillo.

**[0018]** Según un aspecto particularmente preferido, las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son sometidas a desaromatización antes de ser tratadas según el proceso de la presente invención. Este tratamiento puede ser particularmente útil para mezclas que de otro modo harían que fuese necesario operar bajo condiciones de proceso excesivamente severas para reducir el contenido de compuestos aromáticos.

**[0019]** La composición catalítica particular seleccionada y las particulares condiciones de reacción permiten que las características de los cortes de hidrocarburos hidrotratados se vean considerablemente mejoradas por la saturación de los anillos aromáticos inmediatamente seguida por la apertura selectiva del anillo nafténico en las correspondientes cadenas alifáticas con una formación lo menor posible de productos de bajo peso molecular; habiendo de esta manera una máxima ganancia en términos de densidad, punto de ebullición y número de cetano.

**[0020]** El componente (b) preferiblemente contiene una silico-alúmina con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que va desde 50 hasta 300. Según otro aspecto preferido la silico-alúmina tiene una porosidad que va desde 0,4 hasta 0,5 ml/g.

**[0021]** Están descritas en la US 5.049.536, en la EP 659478 y en la EP 812804 silico-alúminas micro-mesoporosas completamente amorfas que pueden ser útiles para la presente invención, llamadas MSA, y su preparación. Su espectro XRD del polvo no tiene una estructura cristalina y no presenta pico alguno.

**[0022]** Están descritas en la EP 582347 composiciones catalíticas que pueden ser usadas en la presente invención, en donde el componente ácido es una silico-alúmina del tipo MSA.

**[0023]** Las silico-alúminas que pueden ser adoptadas para el proceso de la presente invención pueden prepararse, según la EP 659.478, partiendo de hidróxido de tetraalquilamonio, un compuesto de aluminio hidrolizable hasta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un compuesto de silicio hidrolizable hasta  $\text{SiO}_2$ , en donde dicho hidróxido de tetraalquilamonio es un hidróxido de tetra( $\text{C}_2\text{-C}_5$ )alquilamonio, dicho compuesto de aluminio hidrolizable es un tri( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )-alcóxido de aluminio y dicho compuesto de silicio hidrolizable es un ortosilicato de tetra( $\text{C}_1\text{-C}_5$ )alquilo. Estos reactivos son sometidos a hidrólisis y gelificación operando a una temperatura igual o superior al punto de ebullición, a presión atmosférica, de todo alcohol que se forme como subproducto de dicha reacción de hidrólisis, sin eliminar o sin eliminar considerablemente del ambiente de reacción dichos alcoholes.

**[0024]** El gel así producido es secado y calcinado, preferiblemente en una atmósfera oxidante a una temperatura de 500 a 700°C, por espacio de un periodo de tiempo de 6-10 horas.

**[0025]** El procedimiento comprende los pasos de preparar una solución acuosa de hidróxido de tetraalquilamonio y trialcóxido de aluminio; añadiéndose el ortosilicato de tetraalquilo a esta solución acuosa, operando a una temperatura inferior a la temperatura de hidrólisis, con una cantidad de reactivos que es tal que se respetan las relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 30/1 a 500/1, hidróxido de tetraalquilamonio/ $\text{SiO}_2$  de 0,05/1 a 0,2/1 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 5/1 a 40/1; e iniciándose la hidrólisis y la gelificación efectuando un calentamiento hasta una temperatura que va desde 65°C hasta 110°C, operando en una autoclave a la presión autógena del sistema o a presión atmosférica en un reactor equipado con un condensador.

**[0026]** El componente (b) del catalizador que se usa en el proceso de la presente invención es preferiblemente un producto extrusionado, con ligandos tradicionales, tales como por ejemplo óxido de aluminio, bohemia o pseudobohemia. El producto extrusionado puede prepararse según métodos que son perfectamente conocidos para los expertos en la materia. La silico-alúmina micro-mesoporosa y el ligando pueden ser premezclados en unas relaciones en peso que vayan desde 30:70 hasta 90:10, y preferiblemente desde 50:50 hasta 70:30. Al final de la mezcla, el producto obtenido es consolidado para así darle la deseada forma final, dejándolo por ejemplo en forma de tabletas o pellets extrusionados.

**[0027]** Según la realización más preferida, pueden usarse los métodos y los ligandos que se describen en la EP 550922 y en la EP 665055, siendo particularmente preferidos los descritos en ésta última.

**[0028]** De acuerdo con esto, un aspecto particularmente preferido de la presente invención por consiguiente usa una composición catalítica en la cual el componente (b) contiene silico-alúmina micro-mesoporosa en forma de un producto extrusionado con alúmina, y se prepara, según la EP 665055, por medio de un proceso que comprende los pasos siguientes:

(A) preparar una solución acuosa de un hidróxido de tetraalquilamonio (TAA-OH), un adecuado compuesto de aluminio que sea capaz de hidrolizarse para quedar convertido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un compuesto de silicio que sea capaz de hidrolizarse para quedar convertido en  $\text{SiO}_2$ , en la siguiente relación molar entre sí:

|                                      |                   |
|--------------------------------------|-------------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | de 30/1 a 500/1   |
| TAA-OH/ $\text{SiO}_2$               | de 0,05/1 a 0,2/1 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$    | de 5/1 a 40/1     |

(B) calentar la solución así obtenida para ocasionar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla con una viscosidad que va desde 0,01 hasta 100 Pa·seg.;

(C) añadir a dicha mezcla primeramente un ligando perteneciente al grupo de las bohemitas o pseudoboemitas, en una relación en peso con la mezcla A que va desde 0,05 hasta 0,5, y luego un ácido mineral u orgánico en una cantidad de 0,5 a 8,0 g por cada 100 g de ligando;

(D) calentar la mezcla obtenida en el punto (C), bajo mezcla, hasta una temperatura que va desde 40 hasta 90°C, hasta ser obtenida una pasta homogénea que es sometida a extrusión y granulación;

(E) secar el producto extrusionado y calcinarlo en una atmósfera oxidante.

**[0029]** En el paso (C) también se añaden preferiblemente agentes plastificantes, tales como metilcelulosa, para favorecer la formación de una pasta homogénea y fácilmente procesable.

**[0030]** De esta manera se obtiene un componente ácido granular (b) que preferiblemente contiene una cantidad de un 30 a un 70% en peso de ligando inorgánico inerte, constando la cantidad restante de silico-alúmina amorfa que tiene en esencia las mismas características de porosidad, extensión superficial y estructura que se describen para la misma silico-alúmina sin ligando.

**[0031]** Con respecto al componente metálico de las composiciones catalíticas que se usan en el proceso de la presente invención, el mismo es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de:

- iridio, en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica,

- una mezcla de iridio y uno o varios metales Me seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de Pt, Pd, Ru, Rh y Re, en donde dicha mezcla está en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica y está caracterizada por una relación en peso Ir/Me que va desde 2 hasta 10.

**[0032]** Un aspecto preferido de la presente invención es el de usar Ir o mezclas de iridio y platino como componente metálico.

**[0033]** El iridio, cuando está presente en solitario en la composición catalítica, está preferiblemente en una cantidad que va desde un 2 hasta un 10% en peso, y aún más preferiblemente de más de o igual a un 2% y de menos de un 5% en peso. Se obtienen excelentes resultados operando con Ir en una cantidad que varía desde un 3 hasta 4% en peso con respecto al peso total de la propia composición catalítica. Cuando el componente metálico consta de iridio y uno o varios metales Me, dicha mezcla está preferiblemente en una cantidad que va desde un 2 hasta un 10% en peso, y aún más preferiblemente en una cantidad de más de o igual a un 2% y de menos de un 5% en peso. Se obtienen excelentes resultados operando con una mezcla de Ir y metal Me en una cantidad que varía desde un 3 hasta un 4% en peso con respecto al peso total de la propia composición catalítica.

**[0034]** El porcentaje en peso de iridio y de los metales Me se refiere al contenido de elemento expresado como elemento metálico; si bien en el catalizador final, tras la calcinación, estos elementos están en forma de óxido.

**[0035]** Antes de ser usado, el catalizador es activado usando técnicas conocidas, tal como por ejemplo por medio de un tratamiento de reducción, y preferiblemente por medio de secado y subsiguiente reducción. El secado se efectúa en una atmósfera inerte a temperaturas que van desde 25 hasta 100°C, mientras que la reducción se obtiene mediante tratamiento térmico del catalizador en una atmósfera reductora (H<sub>2</sub>) a una temperatura de 300 a 450°C y a una presión que va preferiblemente desde 1 hasta 50 atm.

**[0036]** Con respecto al componente metálico (a) del catalizador, que consta de iridio o una mezcla de iridio y uno o varios metales Me seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de Pt, Pd, Ru, Rh y Re, el mismo puede introducirse por medio de impregnación o de intercambio iónico. Según la primera técnica, cuando la composición contiene iridio solamente, el componente de naturaleza ácida (b), también en forma extrusionada, es mojado con una solución acuosa de un compuesto de iridio, operando, por ejemplo, a temperatura ambiente y a un pH que vaya desde 1 hasta 4. El producto resultante es secado, preferiblemente en aire, a temperatura ambiente, y es calcinado en una atmósfera oxidante a una temperatura que va desde 200 hasta 600°C.

**[0037]** En el caso de la impregnación en alcohol, el componente (b) es puesto en suspensión en una solución de alcohol que contiene iridio. Tras la impregnación, se seca y se calcina el sólido.

**[0038]** Según la técnica del intercambio iónico, el componente (b) es puesto en suspensión en una solución acuosa de un complejo o una sal de iridio, operando a temperatura ambiente y a un pH que vaya desde 6 hasta 10. Tras el intercambio iónico, el sólido es separado, lavado con agua, secado y finalmente tratado térmicamente en una atmósfera inerte u oxidante. Las temperaturas que son útiles con esta finalidad son las que van desde 200 hasta 600°C.

**[0039]** Son compuestos de iridio que pueden usarse adecuadamente los siguientes: H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> y [CH<sub>3</sub>CCOCH=C(O<sup>-</sup>)CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Ir.

**[0040]** Cuando la composición catalítica comprende, además de iridio, uno o varios metales Me, la impregnación se realiza de la manera siguiente: el componente (b), también en forma extrusionada, es mojado con una solución de un

- 5 compuesto de iridio, y el producto resultante es secado, es opcionalmente calcinado, y es impregnado con una solución de un compuesto de un segundo metal Me. Ello es secado, y se efectúa luego una calcinación en una atmósfera oxidante a una temperatura que va desde 200 hasta 600°C. La secuencia puede ser invertida, y el metal Me puede ser introducido antes del iridio. Como alternativa, puede usarse una única solución acuosa que contenga dos o más compuestos de iridio y metales Me para introducir al mismo tiempo dichos metales.
- 10 **[0041]** Son compuestos metálicos que pueden ser usados en las preparaciones que se han descrito anteriormente los siguientes:  $H_2PtCl_6$ ,  $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ ,  $Pt(NH_3)_4Cl_2$ ,  $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $RuCl_3$ ,  $RhCl_3$  y  $NH_4ReO_4$ .
- 15 **[0042]** Las composiciones catalíticas que se usan en la presente invención son nuevas y constituyen un adicional objeto de la presente invención.
- 20 **[0043]** Las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas que pueden ser sometidas al proceso de la presente invención son mezclas que tienen puntos de ebullición situados dentro de la gama de temperaturas que va desde aproximadamente 150°C hasta 450°C, preferiblemente desde 180°C hasta 360°C, y aún más preferiblemente desde 220°C hasta 360°C.
- 25 **[0044]** En particular, son particularmente adecuados cortes de hidrocarburos obtenidos del hidrotratamiento de cortes de aceite tales como nafta y gasoil, éste último independientemente del tratamiento de refinería original, queroseno, combustible para turbinas de combustión, aceite cíclico liviano (LCO), o fracciones pesadas de HVGO (HVGO = gasoil pesado de vacío) o de FCC (FCC = craqueo catalítico en lecho fluidizado), o bien mediante el hidrotratamiento de cortes de origen petroquímico, tal como, por ejemplo, FOK (craqueo de fueloil). Un aspecto particularmente preferido de la presente invención es el de usar gasoil como mezcla de hidrocarburos, preferiblemente de hidrocrqueo o de FCC, correspondiendo éste último al Aceite Cíclico Liviano.
- 30 **[0045]** Los cortes de hidrocarburos que se someten a hidrotratamiento para prever las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas que se usan en el proceso de la presente invención tienen un contenido de compuestos aromáticos de preferiblemente más de un 20%, y aún más preferiblemente de más de un 40%, constando dichos compuestos aromáticos principalmente de compuestos monoaromáticos, compuestos diaromáticos y, en menor grado, compuestos triaromáticos. Además de reducir el contenido de azufre y nitrógeno, el hidrotratamiento varía la naturaleza y composición del corte de hidrocarburos sometido al mismo y, entre otras cosas, enriquece el corte en compuestos de benzonafteno que, bajo las condiciones de la presente invención y usando la particular composición catalítica que se ha descrito anteriormente, son transformados en alquilnaftenos con un anillo solamente, n-parafinas e isoparafinas.
- 35 **[0046]** El hidrotratamiento es un proceso que es perfectamente conocido para los expertos en la materia y está descrito, por ejemplo, en Catalysis-Science and Technology, redactado por R. Anderson y M. Boudart, Volumen 11, Springer-Verlag, de 1996. Dicho hidrotratamiento puede efectuarse en uno o varios reactores de lecho fijo, y los lechos catalíticos pueden contener los mismos o distintos catalizadores. Habitualmente se usan catalizadores basados en compuestos metálicos del Grupo VI y/o del Grupo VIII, sobre un soporte, preferiblemente amorfo, tal como, por ejemplo, alúmina o sílice-alúmina. Son metales que pueden usarse perfectamente por ejemplo el níquel, el cobalto, el molibdeno y el tungsteno. Ejemplos de catalizadores adecuados y de su preparación están descritos en Hydrocracking Science and Technology, J. Scherzer and A.J. Gruia, Marcel Dekker, 1996.
- 40 **[0047]** Los catalizadores de hidrotratamiento se usan en forma sulfidada. La sulfidación puede obtenerse, por ejemplo, enviando al catalizador una adecuada carga que contenga un compuesto sulfurado tal como disulfuro de dimetilo (DMDS), sulfóxido de dimetilo (DMSO) u otros compuestos que, al descomponerse, conducen a la formación de  $H_2S$ .
- 45 **[0048]** El hidrotratamiento se realiza preferiblemente a una temperatura que va desde 200°C hasta 400°C. La presión va normalmente desde 20 hasta 100 bares, en dependencia del catalizador que se use, pudiendo un experto en la materia identificar fácilmente las mejores condiciones para el catalizador seleccionado. Durante el hidrotratamiento, los heteroátomos N y S son eliminados y el material de alimentación también experimenta reacciones de saturación de los anillos aromáticos con una reducción del contenido de carbono aromático y con un enriquecimiento en compuestos naftoaromáticos que son particularmente adecuados para ser tratados según el proceso de la presente invención para dar principalmente parafinas lineales.
- 50 **[0049]** Según un aspecto particularmente preferido de la presente invención, las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son sometidas a desaromatización antes de ser aportadas al proceso. Durante este tratamiento de desaromatización, se hace que la mezcla de hidrocarburos hidrotratada reaccione con hidrógeno en presencia de un catalizador que consta de metales nobles soportados en  $SiO_2$  o  $Al_2O_3$ , a una temperatura que va desde 200 hasta 300°C y a una presión de 20 a 60 atm. Es preferible operar a una WHSV (WHSV = velocidad espacial horaria en peso) que vaya desde 0,5 hasta 3 horas<sup>-1</sup>. La relación entre hidrógeno y material de alimentación ( $H_2/HC$ ) preferiblemente va desde 600 hasta 1.000 IN/kg.
- 55 **[0050]** El proceso de la presente invención, que permite un incremento del número de cetano y una disminución de la densidad y de la  $T_{95}$  de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas y posiblemente desaromatizadas, es preferiblemente realizado a una temperatura que va desde 250 hasta 350°C y a una presión de más de o igual a 50 bares y de menos

de 100 bares, y aún más preferiblemente de más de 50 bares y de menos de 80 bares. La WHSV puede ser de 1 a 3 horas<sup>-1</sup>, y puede usarse una relación entre hidrógeno y material de alimentación (H<sub>2</sub>/HC) que vaya desde 400 hasta 2000 IN/kg.

5 **[0051]** Los siguientes ejemplos experimentales se aportan para mejor ilustrar la presente invención.

### Ejemplo 1

#### Preparación de catalizador A: Silico-alúmina MSA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4% de Ir

10

##### 1) Preparación del componente ácido (b): silico-alúmina MSA, en forma extrusionada con alúmina

15

**[0052]** Se introducen en un reactor de 100 litros 23,5 litros de agua desmineralizada, 19,6 kg de solución acuosa al 14,4% en peso de TPA-OH y 1.200 g de triisopropóxido de aluminio. Se calienta la mezcla hasta 60°C y se la mantiene bajo agitación a esta temperatura por espacio de 1 hora, a fin de obtener una solución límpida. Entonces se lleva la temperatura de la solución a 90°C y se añaden rápidamente 31,1 kg de silicato de tetraetilo. Se cierra el reactor y se ajusta la velocidad de agitación a aproximadamente 1,2 m/seg., manteniéndose la mezcla bajo agitación por espacio de tres horas a una temperatura que va desde 80 hasta 90°C, con control termostático para eliminar el calor producido por la reacción de hidrólisis. La presión en el reactor aumenta hasta aproximadamente 0,2 MPag. Al final, la mezcla de reacción es descargada y enfriada hasta la temperatura ambiente, obteniéndose un gel homogéneo y relativamente fluido (con una viscosidad de 0,011 Pa·seg.) que tiene las siguientes relaciones molares en su composición:

20

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100

TPA-OH/SiO<sub>2</sub> = 0,093

H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 15

25

30

**[0053]** Tras haber retirado una muestra a usar para la caracterización de la silico-alúmina, el gel es sometido a extrusión para preparar la silico-alúmina MSA en forma extrusionada con alúmina, a usar como componente (b) del catalizador A y de subsiguientes catalizadores B (ejemplo 2) y C (ejemplo 3) según la invención y del catalizador D (ejemplo 4): 1.150 g de alúmina (VERSAL 150), previamente secados por espacio de 3 horas en aire a 150°C, son introducidos en una mezcladora de arado y se les mantiene en agitación a una velocidad de 70-80 revoluciones por minuto. Se añaden entonces a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos 5.000 g del gel homogéneo obtenido como se ha indicado anteriormente, y se deja en reposo la mezcla por espacio de aproximadamente 20 horas. Ello se deja en agitación por espacio de aproximadamente 1 hora. Se añade lentamente a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos una solución al 50% de ácido acético glacial, igual a 100 ml, y se lleva la temperatura de la mezcladora hasta aproximadamente 70-80°C, continuando con la agitación hasta ser obtenida una pasta homogénea que tiene la consistencia deseada para la posterior extrusión.

35

40

**[0054]** La pasta homogénea así obtenida es cargada en una extrusora del tipo HUTT, es extrusionada y es cortada en forma de pellets cilíndricos del tamaño deseado (de aproximadamente 2 x 4 mm). El producto se deja en reposo por espacio de aproximadamente 6-8 horas y luego se seca manteniéndolo en una corriente de aire a 100°C por espacio de 5 horas. Dicho producto es finalmente calcinado en una mufla a 550°C por espacio de 3 horas bajo un flujo de nitrógeno y por espacio de otras 8 horas en aire. El material resultante es una silico-alúmina MSA en forma extrusionada con alúmina y es usado como componente (b) del catalizador A y de los siguientes catalizadores B y C (ejemplos 2 y 3), todos ellos según la invención, y del catalizador comparativo D (ejemplo 4).

45

50

**[0055]** Para la caracterización de la silico-alúmina, la muestra de gel anteriormente retirada se deja en reposo por espacio de aproximadamente 6-8 horas, se seca en una corriente de aire a 100°C hasta que el peso llegue a ser constante, y luego se calcina en una mufla a 550°C por espacio de 8 horas en aire. El sólido poroso resultante, con características ácidas, consta de sílice-alúmina con una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 100, una superficie específica de 794 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,42 ml/g y un diámetro medio de 21 Å. Al ser sometido a análisis por rayos X, el sólido resulta ser considerablemente amorfo, no teniendo el espectro XRD del polvo una estructura cristalina y no presentando dicho espectro pico alguno.

55

##### 2) Deposición de iridio (un 4,0% en peso de Ir)

60

**[0056]** A fin de dispersar el iridio en el componente ácido (b) preparado según el anterior punto (1), se prepara una solución acuosa de ácido hexacloroirídico (H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>), ácido clorhídrico y ácido acético en las siguientes relaciones molares: Ir/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/2,1/0,3, que tiene una concentración de iridio de 2,89% (en peso). 23,63 g de esta solución fueron añadidos a 16,4 g del componente ácido (b) preparado como se ha descrito en el anterior punto (1), con lo cual todo el sólido es cubierto por la solución. La mezcla así obtenida se mantiene bajo agitación por espacio de aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente y bajo vacío (de aproximadamente 18 mm Hg), retirando posteriormente el disolvente mediante calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 80-90°C bajo vacío. El secado fue llevado a cabo a 135°C por espacio de 18 horas. El producto seco fue finalmente calcinado en una

60

corriente de aire con el siguiente perfil de temperatura: 25-330°C en 2 horas, 330°C por espacio de 1 minuto, 330-360°C en 1 hora, y a 360°C por espacio de 3 horas.

**[0057]** Se obtiene un producto extrusionado cuyo componente ácido es una silico-alúmina del tipo MSA en forma extrusionada con alúmina, y el metal es iridio en una cantidad igual a un 4% con respecto al peso total de la composición catalítica. Para los ensayos catalíticos, el producto extrusionado fue molido y tamizado a un tamaño de tamiz de 20-40.

## Ejemplo 2

### Preparación de catalizador B: silico-alúmina MSA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2,5% de Ir/0,5% de Pt

#### 1) Preparación del componente ácido (b): silico-alúmina MSA, en forma extrusionada con alúmina

**[0058]** Se ejecuta el mismo procedimiento como el que se ha descrito en el punto (1) del anterior ejemplo 1.

#### 2) Deposición de iridio (2,5% en peso de Ir) y platino (0,5% en peso)

**[0059]** A fin de dispersar el iridio y el platino en el componente ácido (b) fueron mezcladas las siguientes soluciones de los dos metales:

- una solución de ácido hexacloroirídico, ácido clorhídrico y ácido acético en agua en las siguientes relaciones molares: H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/2,1/0,3, y con una concentración de iridio de un 2,89% (en peso)

- una solución de ácido hexacloroplatínico, ácido clorhídrico y ácido acético en agua, en las siguientes relaciones molares: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/0,84/0,05, que tiene una concentración de platino de 1,39 mg de Pt/g de solución.

**[0060]** En la solución final (que consta de 18,0 g de solución de Ir + 75,0 g de solución de Pt), la relación molar Ir/Pt = 5,1/1.

**[0061]** Aproximadamente 1/2 de la solución obtenida se vierte por goteo sobre 20,99 g del componente ácido (b) preparado según el punto (1); siendo esta cantidad de solución suficiente para cubrir completamente el sólido. La mezcla así obtenida fue mantenida bajo agitación por espacio de aproximadamente una hora a temperatura ambiente y bajo vacío, y el solvente fue retirado a continuación mediante calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 80-90°C bajo vacío. Se repitió la operación de goteo de la solución Ir/Pt sobre el componente (b) y la posterior eliminación del solvente hasta haber sido usada por completo toda la solución. El secado fue llevado a cabo a 135°C y el producto seco fue calcinado bajo las condiciones que se han descrito para el ejemplo 1. Se obtiene un producto extrusionado cuyo componente ácido es una silico-alúmina del tipo MSA en forma extrusionada con alúmina, y el componente metálico consta de Ir y Pt. Para los ensayos catalíticos, el producto extrusionado fue molido y tamizado a un tamaño de tamiz de 20-40.

## Ejemplo 3

### Preparación de catalizador C: silico-alúmina MSA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/3,35% de Ir/0,65% de Pt

#### 1) Preparación del componente ácido (b): MSA, en forma extrusionada con alúmina

**[0062]** Se ejecuta el mismo procedimiento que se ha descrito en el punto (1) del anterior ejemplo 1.

#### 2) Deposición de iridio (3,35% en peso de Ir) y platino (0,65% en peso)

**[0063]** A fin de dispersar el iridio y el platino en el componente ácido (b), se mezclaron las siguientes soluciones de los dos metales:

- una solución de ácido hexacloroirídico, ácido clorhídrico y ácido acético en agua en las siguientes relaciones molares: H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/2,1/0,3, y con una concentración de iridio de un 3,677% (en peso)

- una solución de ácido hexacloroplatínico, ácido clorhídrico y ácido acético en agua, en las siguientes relaciones molares: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/0,84/0,05, que tiene una concentración de platino de 1,39 mg de Pt/g de solución.

**[0064]** En la solución final (que consta de 8,65 g de solución de Ir + 43,85 g de solución de Pt), la relación molar Ir/Pt = 5,2/1.

**[0065]** Aproximadamente 1/3 de la solución obtenida se vierte por goteo sobre 9,11 g del componente ácido (b) preparado según el punto (1) (una cantidad de solución suficiente para cubrir completamente el sólido). La mezcla así obtenida fue mantenida bajo agitación por espacio de aproximadamente una hora a temperatura ambiente y bajo vacío, y el solvente fue a continuación retirado mediante calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 80-90°C bajo vacío. Se repitió 3 veces la impregnación del soporte con la solución de Ir/Pt y la posterior eliminación del solvente,

hasta haber sido depositada sobre el componente ácido (b) toda la solución con los metales. El secado fue llevado a cabo a 110°C y el producto seco fue calcinado bajo las condiciones que se han descrito para el ejemplo 1.

[0066] Se obtiene un producto extrusionado cuyo componente ácido es una silico-alúmina del tipo MSA en forma extrusionada con alúmina, y el componente metálico consta de Ir y Pt. Para los ensayos catalíticos, el producto extrusionado fue molido y tamizado a un tamaño de tamiz de 20-40.

#### Ejemplo 4 (comparativo)

##### Preparación de catalizador D: silico-alúmina MSA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/1% de Ir

##### 1) Preparación del componente ácido (b): MSA, en forma extrusionada con alúmina

[0067] Se ejecuta el mismo procedimiento que se ha descrito en el punto (1) del anterior ejemplo 1.

##### 2) Deposición de iridio (1,0% en peso de Ir)

[0068] A fin de dispersar el iridio en el componente ácido, se usó una solución acuosa de ácido hexacloroirídico, ácido clorhídrico y ácido acético en las siguientes relaciones molares: H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/2, 1/0,3, que tenía una concentración de iridio de un 3,0% (en peso).

[0069] 6,73 g de la solución con iridio al 3,0% fueron diluidos con 15 ml de agua y fueron luego vertidos por goteo sobre 20 g del componente ácido (b) preparado como se ha descrito en el anterior paso (1). La suspensión así obtenida fue mantenida en un recipiente cerrado a 40°C por espacio de 1 hora, luego fue eliminada el agua mediante calentamiento hasta una temperatura de 80-90°C por espacio de 2 horas, y el secado fue llevado a cabo a 120°C por espacio de una noche. El producto seco fue finalmente calcinado en una corriente de aire con el siguiente perfil de temperatura: 25-330°C en 2 horas, a 330°C por espacio de 2 horas, 330-360°C en 60 minutos, y a 360°C por espacio de 3 horas.

[0070] Se obtiene un producto extrusionado cuyo componente ácido es una silico-alúmina del tipo MSA en forma extrusionada con alúmina, y el metal consta de Ir en una cantidad igual a un 1% con respecto al peso total de la composición catalítica. Para los ensayos catalíticos, el producto extrusionado fue molido y tamizado a un tamaño de tamiz de 20-40.

#### Ejemplo 5 (comparativo)

##### Catalizador E: silico-alúmina comercial/1% de Ir

[0071] Una cantidad de Ir igual a un 1% en peso es depositada sobre una silico-alúmina comercial (PK200 SOLVAY) que tiene las características siguientes:

- composición en % en peso = 90% de SiO<sub>2</sub>, 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15,3
- superficie específica = 450 m<sup>2</sup>/g

usando una solución acuosa de ácido hexacloroirídico, ácido clorhídrico y ácido acético en las siguientes relaciones molares: H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>COOH = 1/2, 1/0,3, que tiene una concentración de iridio de un 3,0% (en peso).

[0072] 10,10 g de la solución con iridio al 3,0% fueron diluidos con 25 ml de agua y fueron luego vertidos por goteo sobre 30 g de la silico-alúmina comercial, con lo cual todo el sólido es cubierto por la solución. La suspensión así obtenida fue mantenida en un recipiente cerrado a 40°C por espacio de 1 hora, el agua fue luego eliminada mediante calentamiento hasta una temperatura de 80-90°C por espacio de 2 horas, y el secado fue llevado a cabo a 120°C por espacio de una noche. El producto seco fue finalmente calcinado en una corriente de aire con el siguiente perfil de temperatura: 25-330°C en 2 horas, a 330°C por espacio de 2 horas, 330-360°C en 60 minutos y a 360°C por espacio de 3 horas.

#### Ejemplo 6 (comparativo)

##### Preparación del catalizador F: ZSM-12/1% de Ir

##### (1) Preparación de la zeolita ZSM-12

[0073] Se añaden a 24 gramos de agua desmineralizada 127 gramos de hidróxido de tetraetilamonio al 40% en peso, en solución acuosa. Se añaden luego a un 56% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 gramos de aluminato sódico. La solución límpida así obtenida es vertida bajo agitación en 350 gramos de sílice coloidal Ludox HS 40. Tras una breve agitación se obtiene un gel límpido homogéneo que se vierte al interior de una autoclave de 1 litro hecha de acero AISI 316 y equipada con un agitador de ancla. Se deja que el gel se cristalice bajo condiciones hidrotérmicas a 160°C por espacio de 60 horas. Al

5 final de esta fase, la autoclave es enfriada hasta la temperatura ambiente. La lechada obtenida es homogénea y tiene un aspecto latescente. Se centrifuga la lechada. El sólido descargado se lava mediante redispersión en agua, se centrifuga de nuevo, se seca a 120°C y se calcina a 550°C por espacio de 5 horas. Tras análisis por difracción de rayos X se ve que el sólido obtenido consta de ZSM-12 pura. A continuación se pone el sólido obtenido en forma amoniacal mediante tratamiento con una solución de acetato amónico 3M. Tras posterior calcinación a 550°C por espacio de 5 horas, se obtiene la zeolita en forma ácida.

## 2) Deposición de iridio (1,0% de Ir)

10 **[0074]** Una cantidad de iridio igual a un 1% en peso es depositada sobre la zeolita preparada según el anterior punto (1), que tiene una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ , usando una solución acuosa de ácido hexacloroirídico, ácido clorhídrico y ácido acético en las siguientes relaciones molares:  $\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{HCl}/\text{CH}_3\text{COOH} = 1/2, 1/0, 3$ , que tiene una concentración de iridio de un 3,0% (en peso).

15 **[0075]** 6,66 g de la solución con iridio al 3,0% fueron diluidos con 20 ml de agua y fueron luego vertidos por goteo sobre 19,80 g de ZSM-12, con lo cual todo el sólido queda cubierto por la solución. La suspensión así obtenida es mantenida bajo agitación por espacio de aproximadamente una hora a temperatura ambiente bajo vacío, y el solvente fue luego retirado mediante calentamiento hasta 80°C bajo vacío. El secado se lleva a cabo a 100°C por espacio de una noche y el producto seco es a continuación calcinado en una corriente de aire con el siguiente perfil de temperatura: 25-330°C en 2 horas, a 330°C por espacio de 2 horas, 330-360°C en 60 minutos, y a 360°C por espacio de 3 horas.

**[0076]** Se obtiene una zeolita ZSM-12 con un 1,0% de iridio.

## Ejemplo 7

25

### Ensayo catalítico

30 **[0077]** Los ensayos de la actividad catalítica fueron realizados en una instalación de laboratorio de funcionamiento continuo que se muestra en la Figura 1. El sistema consta de un reactor tubular de lecho fijo (4) con un volumen útil de material de alimentación  $20 \text{ cm}^3$  que corresponde a una altura del lecho catalítico en la sección isotérmica de 10 cm. La aportación del material de alimentación contenido en el tanque (1) y del hidrógeno al reactor se efectúa por medio de una bomba de dosificación (2) y de un caudalímetro másico, respectivamente. El sistema está también equipado con dos tuberías de gas (para aire y nitrógeno) que se usan en la fase de regeneración del catalizador. El reactor opera en un sistema de flujo descendente en equicorriente. La temperatura del reactor se regula por medio de un horno con dos elementos calentadores (3), mientras que el control de la temperatura del lecho catalítico se efectúa por medio de un termopar (10) posicionado dentro del reactor.

40 **[0078]** La presión del reactor se regula por medio de una válvula (8) situada aguas abajo del reactor. Los productos de reacción son recogidos en un separador (5) que opera a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Los productos que salen del separador (5) pasan al interior de un condensador (6) enfriado hasta 5°C y son a continuación enviados a un contador de gas (C.L.) (7) y luego a la purga (B.D.). (9) es el disco de rotura. La distribución de los productos y el nivel de conversión se determinan por medio de análisis del balance másico y por cromatografía de gases de los productos de reacción.

45 **[0079]** En el aparato anteriormente descrito se someten a ensayo en el proceso de la presente invención los catalizadores A, B, C, D, E y F de los ejemplos 1-6. El LCO (Aceite Cíclico Liviano) hidrotratado y desaromatizado es usado como sustrato cuyas características están indicadas en la Tabla A.

Tabla A

|  |        |
|--|--------|
| Densidad a 15°C, g/cm <sup>3</sup>                             | 0,8370 |
| Densidad a 15°C, g/cm <sup>3</sup> 180° + destilación ASTM D86 | 0,8432 |
| IBP (punto de ebullición inicial) °C                           | 166,5  |
| 10%v, °C   | 193,0  |
| 30%v, °C   | 212,0  |
| 50%v, °C   | 225,0  |
| 70%v, °C   | 248,5  |
| 90%v, °C   | 285,0  |
| FBP (punto de ebullición final) °C                             | 334,0  |
| T <sub>95</sub> °C   | 307,6  |
| T <sub>95</sub> °C 180°+                                       | 329,2  |
| Índice de cetano (4V)  | 41,4   |
| Índice de cetano (4V) 180°+                                    | 41,8   |
| Compuestos aromáticos (HPLC)                                   |        |
| Compuestos monoaromáticos, % en peso                           | 0,4    |
| Compuestos diaromáticos, % en peso                             | 0,1    |
| Compuestos triaromáticos, % en peso                            | 0,0    |
| Total, % en peso   | 0,5    |
| Azufre, ppm en peso  | 0,48   |
| Nitrógeno, ppm en peso   | 0,85   |
| Carbono, ppm en peso   | 85,40  |
| Hidrógeno, %   | 14,34  |

**[0080]** El material de alimentación que se indica en la Tabla A fue obtenido mediante desaromatización de un LCO hidrotratado cuyas características están indicadas en la Tabla B.

- 5 **[0081]** La desaromatización fue efectuada en una instalación piloto de lecho fijo usando un catalizador de hidrogenación comercial basado en Pd y Pt (Albermarle KF-200) bajo las siguientes condiciones de trabajo:  
P = 50 bares  
WABT (temperatura media ponderada del lecho) = 230°C  
LHSV (LHSV = velocidad espacial horaria del líquido) = 1,25 horas<sup>-1</sup>
- 10 H<sub>2</sub>/LCO = 800 IN/I

Tabla B

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| Densidad a 15°C, g/cm <sup>3</sup>   | 0,8794 |
| Destilación ASTM D86                 |        |
| IBP, °C                              | 180,3  |
| 10%v, °C                             | 209,3  |
| 30%v, °C                             | 226,2  |
| 50%v, °C                             | 243,3  |
| 70%v, °C                             | 262,2  |
| 90%v, °C                             | 298,8  |
| FBP, °C                              | 335,1  |
| T <sub>95</sub> °C                   | 317,0  |
| Índice de cetano (4V)                | 33,0   |
| Compuestos aromático (HPLC)          |        |
| Compuestos monoaromáticos, % en peso | 65,4   |
| Compuestos diaromáticos, % en peso   | 5,2    |
| Compuestos triaromáticos, % en peso  | 0,4    |
| Total, % en peso                     | 71,0   |
| Azufre, ppm                          | 6,6    |
| Nitrógeno, ppm                       | n.d.   |
| Carbono, % en peso                   | 87,79  |
| Hidrógeno, % en peso                 | 11,98  |

**[0082]** Antes de ser sometidos a ensayo, los catalizadores fueron activados como se indica a continuación:

- 15 1) 1 hora a temperatura ambiente en una corriente de nitrógeno;  
2) calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 300°C con un perfil de 1,5°C/min. en una corriente de hidrógeno;  
3) la temperatura se mantiene constante a 300°C por espacio de 30 minutos en nitrógeno y por espacio de las 4 horas siguientes en una corriente de hidrógeno, y es luego llevada a la temperatura de ensayo.

20 **[0083]** Durante la activación, la presión en el reactor es mantenida a un nivel de entre 2,0 y 6,0 MPa (20 y 60 atm).

**[0084]** Los resultados de la conversión del material de alimentación hidrotratado de la Tabla A, en presencia de los catalizadores A, B y C, según la invención, y D, E y F, comparativos, están indicados en la Tabla C, en la cual:

- El rendimiento a gasoil es el porcentaje de productos con un punto de ebullición de más de 150°C (fracción de gasoil), determinado mediante destilación simulada SIMDIST 2887;

- El Índice de Cetano (4V) es el índice de cetano de la fracción de gasoil de los productos, calculado, sobre la base de la fórmula de las 4 variables, a partir de los datos del destilado D86 y de la densidad a 15°C, medidos en la misma fracción de gasoil.

**[0085]** Todos los ensayos fueron efectuados usando una relación H<sub>2</sub>/HC de 2.000 IN/kg.

**[0086]** Los datos que figuran en la primera línea de la Tabla C se refieren a las características de la mezcla hidrotratada y desaromatizada (Tabla A), antes de ser aportada al proceso de la presente invención.

**[0087]** Los datos que se indican en la tabla demuestran que el uso de catalizadores A, B y C según la invención conduce a un considerable incremento del número de cetano, de hasta 5,7 unidades, contra un rendimiento a gasoil de más de un 80%. A continuación del tratamiento según el proceso de la presente invención, la densidad experimenta una considerable reducción (incluso de un 4,8%), de nuevo para rendimientos de más de un 80%. Además, con los catalizadores de la presente invención se obtiene una reducción de la T<sub>95</sub>, que también alcanza un valor de un 13% con el catalizador C.

**[0088]** Con los catalizadores comparativos D, E y F, por el contrario, no hay incremento alguno del número de cetano y hay una reducción más limitada de la densidad.

**Tabla C**

| Catalizador      | T °C | P atm | WHSV h <sup>-1</sup> | Rendimiento a gasoil % | T <sub>95</sub> °C | Índice de Cetano 4V | Densidad a 15°C kg/l |
|------------------|------|-------|----------------------|------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| LCO-HDT (tab. A) | -    | -     | -                    | 100,0                  | 329,2              | 41,8                | 0,8432               |
| A                | 290  | 70    | 1                    | 92,0                   | 292,5              | 45,0                | 0,8261               |
| A                | 300  | 70    | 1                    | 85,0                   | 273,4              | 46,0                | 0,8154               |
| B                | 280  | 70    | 1                    | 91,5                   | 314,9              | 43,5                | 0,8334               |
| B                | 310  | 70    | 1                    | 81,0                   | 269,5              | 47,1                | 0,8125               |
| C                | 310  | 70    | 1                    | 90,0                   | 276,0              | 47,1                | 0,8148               |
| C                | 315  | 70    | 1                    | 73,1                   | 262,4              | 49,6                | 0,8047               |
| 1%Ir/MSA (D)     | 280  | 70    | 3                    | 94,5                   | 319,5              | 41,7                | 0,8401               |
| 1%Ir/MSA (D)     | 310  | 70    | 3                    | 88,0                   | 308,0              | 41,9                | 0,8346               |
| 1%Ir/PK200 (E)   | 280  | 70    | 1                    | 96,3                   | 311,5              | 41,9                | 0,8344               |
| 1%Ir/PK200 (E)   | 300  | 70    | 1                    | 83,0                   | 283,6              | 42,1                | 0,8245               |
| 1%Ir/ZSM-12 (F)  | 280  | 60    | 1                    | 91,6                   | 285,2              | 39,1                | 0,8394               |
| 1%Ir/ZSM-12 (F)  | 300  | 60    | 2                    | 84,0                   | 291,5              | 37,9                | 0,8407               |

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para mejorar las propiedades como combustibles de mezclas de hidrocarburos hidrotratadas y posiblemente desaromatizadas, mediante reacción con hidrógeno, a una temperatura que va desde 250 hasta 350°C, a una presión de más de o igual a 50 bares, en presencia de una composición catalítica que comprende:
- 5 a) un componente metálico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de:
- iridio, en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica,
  - una mezcla de iridio y uno o varios metales Me seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de Pt, Pd, Ru, Rh y Re, en donde dicha mezcla está en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica y está **caracterizada por** una relación en peso Ir/Me que va de 2 a 10;
- 10 b) un componente ácido que contiene una sílico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que va desde 50 hasta 500, una superficie específica de más de 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poros que va desde 0,3 hasta 1,3  $\text{ml/g}$  y un diámetro medio de poro de menos de 40 Å.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, en donde la sílico-alúmina tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que va desde 50 hasta 300.
- 20 3. Proceso según la reivindicación 1, en donde la sílico-alúmina tiene una porosidad que va desde 0,4 hasta 0,5  $\text{ml/g}$ .
4. Proceso según la reivindicación 1, en donde la sílico-alúmina tiene un espectro XRD del polvo que no tiene una estructura cristalina y no presenta pico alguno.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 1, en donde el componente (b) de la composición catalítica contiene sílico-alúmina en forma extrusionada con un ligando.
6. Proceso según la reivindicación 5, en donde el ligando es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de óxido de aluminio, bohemia o pseudobohemia.
- 30 7. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 6, en donde el componente (b) contiene sílico-alúmina en forma extrusionada con alúmina y se prepara por medio de un proceso que comprende los pasos siguientes:
- 35 (A) preparar una solución acuosa de un hidróxido de tetraalquilamonio (TAA-OH), un adecuado compuesto de aluminio que sea capaz de hidrolizarse para quedar convertido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un compuesto de silicio que sea capaz de hidrolizarse para quedar convertido en  $\text{SiO}_2$ , en la siguiente relación molar entre sí:
- |                                      |                   |
|--------------------------------------|-------------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | de 30/1 a 500/1   |
| TAA-OH/ $\text{SiO}_2$               | de 0,05/1 a 0,2/1 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$    | de 5/1 a 40/1     |
- 40 (B) calentar la solución así obtenida para ocasionar su hidrólisis y gelificación y obtener una mezcla con una viscosidad que va desde 0,01 hasta 100 Pa·seg.;
- (C) añadir a dicha mezcla primeramente un ligando perteneciente al grupo de las bohemitas o pseudobohemitas, en una relación en peso con la mezcla A que va desde 0,05 hasta 0,5, y luego un ácido mineral u orgánico en una cantidad de 0,5 a 8,0 g por cada 100 g de ligando;
- 45 (D) calentar la mezcla obtenida en el punto (C), bajo mezcla, hasta una temperatura que va desde 40 hasta 90°C, hasta ser obtenida una pasta homogénea que es sometida a extrusión y granulación;
- (E) secar el producto extrusionado y calcinarlo en una atmósfera oxidante.
- 50 8. Proceso según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente metálico (a) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de iridio o mezclas de iridio y platino.
9. Proceso según la reivindicación 1 u 8, en donde el componente metálico es iridio en una cantidad que va desde un 2 hasta un 10% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.
- 55 10. Proceso según la reivindicación 9, en donde el iridio está en una cantidad de más de o igual a un 2 y de menos un 5% en peso.
11. Proceso según la reivindicación 1 u 8, en donde el componente metálico consta de iridio y uno o varios metales, y está en una cantidad de más de o igual a un 2 y de menos un 5% en peso.
- 60 12. Proceso según la reivindicación 1, en donde las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son mezclas que tienen puntos de ebullición situados dentro de la gama de temperaturas que va desde 150 hasta 450°C.

13. Proceso según la reivindicación 12, en donde las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son mezclas que tienen puntos de ebullición situados dentro de la gama de temperaturas que va desde 180 hasta 360°C.
- 5 14. Proceso según la reivindicación 13, en donde las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son mezclas que tienen puntos de ebullición situados dentro de la gama de temperaturas que va desde 220 hasta 360°C.
- 10 15. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 12, en donde las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son obtenidas del hidrotratamiento de cortes de aceite tales como nafta o gasoil, éste último independientemente del tratamiento de refinería original, queroseno, combustible para turbinas de combustión, aceite cíclico liviano (LCO) o fracciones pesadas de HVGO o FCC, o bien mediante el hidrotratamiento de cortes de origen petroquímico, tal como, por ejemplo, FOK (craqueo de fueloil).
- 15 16. Proceso según la reivindicación 15, en donde los cortes hidrotratados son obtenidos mediante el hidrotratamiento de gasoil de hidrocrqueo o FCC.
17. Proceso según la reivindicación 1, en donde el hidrotratamiento es realizado a una temperatura que va desde 200°C hasta 400°C, a una presión que va desde 20 hasta 100 bares.
- 20 18. Proceso según la reivindicación 1, en donde las mezclas de hidrocarburos hidrotratadas son desaromatizadas mediante reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador que consta de metales nobles soportados en SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura que va desde 200 hasta 300°C y a una presión de 20 a 60 atm.
19. Proceso según la reivindicación 18, realizado a una WHSV que va de 0,5 a 3 horas<sup>-1</sup>.
- 25 20. Proceso según la reivindicación 18, efectuado con una relación entre hidrógeno y material de alimentación (H<sub>2</sub>/HC) que va desde 600 hasta 1.000 IN/kg.
21. Proceso según la reivindicación 1, realizado a una temperatura que va desde 250 hasta 350, a una presión de más de o igual a 50 bares.
- 30 22. Proceso según la reivindicación 21, realizado a una WHSV que va desde 1 hasta 3 horas<sup>-1</sup>.
23. Proceso según la reivindicación 21, efectuado con una relación entre hidrógeno y material de alimentación (H<sub>2</sub>/HC) que va desde 400 hasta 2.000 IN/kg.
- 35 24. Composición catalítica que comprende:
- 40 a) un componente metálico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de:
- iridio, en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica,
  - una mezcla de iridio y uno o varios metales Me seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de Pt, Pd, Ru, Rh y Re, en donde dicha mezcla está en una cantidad de más de o igual a un 2% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica y está **caracterizada por** una relación en peso Ir/Me que va desde 2 hasta 10;
- 45 b) un componente ácido que contiene una silico-alúmina micro-mesoporosa completamente amorfa que tiene una relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que va desde 50 hasta 500, una superficie específica de más de 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros que va desde 0,3 hasta 1,3 ml/g y un diámetro medio de poro de menos de 40 Å.

Fig.1

