



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 540 955

61 Int. Cl.:

B01J 23/42 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/24 (2006.01) C10G 45/62 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 03.03.2003 E 03706600 (8)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 06.05.2015 EP 1490168
- (54) Título: Catalizador de isomerización con una distribución de tamaño de poro específica
- (30) Prioridad:

06.03.2002 EP 02075903

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 15.07.2015

73) Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (100.0%) BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10 3818 LH AMERSFOORT, NL

(72) Inventor/es:

NAT, PIETER JAN

74) Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

DESCRIPCIÓN

Catalizador de isomerización con una distribución de tamaño de poro específica

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de catalizador adecuada para reacciones de isomerización, composición que comprende un portador de alúmina, un metal noble del grupo VIII y un compuesto de halógeno. La invención se refiere además al uso de esta composición de catalizador.

10

5

Los catalizadores de isomerización conocidos que comprenden un portador de alúmina, un metal noble del grupo VIII y un compuesto de halógeno son las calidades comerciales AT-20 y AT-2G disponibles de Akzo Nobel Chemicals B.V. Estos catalizadores comprenden Pt y cloruro sobre un soporte de alúmina y tienen un volumen de poros total de 0,45 ml/g. De este volumen de poros total, el 91% se encuentra en poros con un diámetro menor de 12 nm. La densidad aparente compactada de estas composiciones es de 0,84 g/ml.

15

20

25

El documento US-A-5 298 154 da a conocer un componente catalítico que comprende una combinación de un componente de platino y un componente de halógeno con un material portador poroso, en el que los componentes están presentes en cantidades suficientes como para dar como resultado el material compuesto catalítico que contiene, con respecto a una base elemental, de aproximadamente el 0,06 a aproximadamente el 1 por ciento en peso de metal platino y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3,5 por ciento en peso de halógeno, en el que los componentes metálicos están distribuidos de manera sustancialmente uniforme en la totalidad del material de soporte portador poroso, y en el que el material portador poroso es una gamma-alúmina esférica que tiene un volumen de poros total para mercurio de aproximadamente 0,60 a aproximadamente 0,95 cc/g, un volumen de poros total para nitrógeno de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,65 cc/g, un área superficial BET fresca de aproximadamente 170 m²/g a aproximadamente 240 m²/g, y en el que el material portador poroso comprende además una estructura de poros que tiene superporos con un diámetro de poro de aproximadamente 200-10.000 nm o más y mesoporos con un diámetro de poro de aproximadamente 5-20 nm interconectados entre sí, y en el que al menos el 80% del volumen de poros total para nitrógeno se encuentra en poros de menos de 150 Å de diámetro.

30

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de catalizador mejorada adecuada para su uso en isomerización. Más específicamente, el objetivo es proporcionar una composición de catalizador con una mayor actividad en reacciones de isomerización, por gramo de catalizador y por gramo de metal noble del grupo VIII, que las composiciones de catalizador de la técnica anterior.

35

Se ha encontrado ahora que se cumple este objetivo con una composición de catalizador que comprende un portador de alúmina, un metal noble del grupo VIII y un compuesto de halógeno en la que la composición de catalizador tiene una densidad aparente compactada de menos de 0,84 g/ml y un volumen de poros total tal como se mide mediante porosimetría de mercurio de más de 0,48 ml/g, y en la que al menos el 80% de este volumen de poros total se encuentra en poros con un diámetro menor de 12 nm.

40

El volumen de poros total y la distribución de tamaño de poro se miden mediante porosimetría de mercurio. Esta técnica se basa en la penetración de mercurio en un material poroso a presiones seleccionadas.

45

La muestra se seca a 200°C y posteriormente se coloca en un aparato en el que la muestra se evacua y se sumerge en mercurio. La presión se aumenta gradualmente, haciendo que el mercurio penetre en los poros. El diámetro de poro (D) penetrado es inversamente proporcional a la presión aplicada (p) y viene dado por la ecuación de Washburn: $D = -4 \gamma \cos \theta / p$, en la que γ es la tensión superficial, tomada para que sea de 480 dinas/cm, y θ es el ángulo de contacto, tomado para que sea de 140°.

50

La muestra está contenida en un denominado penetrómetro, que tiene una copa de muestra (5 cc) unida a un vástago capilar de vidrio de boro de precisión lleno de mercurio. A medida que se aumenta progresivamente la presión hasta 4.000 bar, poros de diámetro decreciente se llenan de mercurio según la ecuación de Washburn. Con este método, se mide el volumen de poros en poros con diámetros que oscilan entre 3,6 y 8.000 nm.

55

El volumen de poros total de la muestra es la cantidad total de mercurio que penetra en la muestra. A partir de la relación entre la presión (y por tanto: el diámetro de poro) y el volumen de mercurio que ha penetrado, puede calcularse el porcentaje del volumen de poros total en poros con un diámetro de menos de 12 nm.

60

El volumen de poros total de la composición de catalizador según la invención es preferiblemente de al menos 0,5 ml/g, más preferiblemente de al menos 0,55 ml/g, y lo más preferiblemente de al menos 0,60 ml/g. Por otro lado, el volumen de poros total preferiblemente no es mayor de 0,90 ml/g, más preferiblemente no es mayor de 0,80 ml/g, incluso más preferiblemente no es mayor de 0,75 ml/g, y lo más preferiblemente no es mayor de 0,70 ml/g.

65 E

El porcentaje máximo del volumen de poros total que se encuentra en poros con un diámetro menor de 12 nm es del 100%, preferiblemente del 95% y lo más preferiblemente del 90%.

ES 2 540 955 T3

El portador de alúmina adopta preferiblemente la forma de partículas, que se obtienen por medio de, por ejemplo, extrusión, peletización, formación de perlas o mediante cualquier otro método conocido. La forma de las partículas puede variar. Las formas adecuadas incluyen esferas, cilindros, anillos y formas polilobulares simétricas o asimétricas, tales como formas trilobulares y cuadrilobulares. Generalmente, las partículas tendrán un diámetro en el intervalo de 1 a 10 mm y una longitud que también está en el intervalo de 1 a 10 mm.

5

10

15

20

25

30

35

40

55

60

65

Las alúminas adecuadas incluyen alúminas activas tales como gamma-alúmina, eta-alúmina, theta-alúmina, y mezclas de las mismas. Se prefiere particularmente la gamma-alúmina. El portador tiene preferiblemente un área superficial de 100-500 m²/g y un diámetro de poro promedio de 2-20 nm.

Se prefiere especialmente que el portador de alúmina contenga menos de 800 ppm de TiO₂ (basado en el peso seco total del portador de alúmina tras calentarse durante 1 hora a 1000°C), más preferiblemente menos de 500 ppm, incluso más preferiblemente menos de 300 ppm y lo más preferiblemente menos de 100 ppm. Se ha encontrado sorprendentemente que la actividad de isomerización de la composición de catalizador según la invención puede mejorarse adicionalmente usando portadores de alúmina con un contenido tan bajo de TiO₂.

El contenido en TiO₂ en el portador de alúmina se determina mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), tras calentarse el portador de alúmina durante 1 hora a 1000°C al aire. En espectrometría de emisión atómica, se mide la luz emitida por átomos (o iones) excitados para determinar la longitud de onda y la intensidad. La emisión se produce cuando está disponible suficiente energía como para excitar un ion o átomo libre a un estado de energía inestable. Para cada elemento, se emite un conjunto característico de longitudes de onda cuando el átomo o ion vuelve a un estado electrónico más estable, habitualmente el estado fundamental. Las intensidades de las líneas espectrales están relacionadas con la concentración de los diversos elementos en la fuente de excitación y, por tanto, pueden usarse para una determinación cuantitativa de estos elementos.

En ICP-AES, la fuente de atomización y excitación habitual es un plasma de argón. Una disolución de muestra se nebuliza en una corriente de argón, que se somete a un campo electromagnético potente y rápidamente oscilante. El plasma tiene una temperatura de aproximadamente 8.000 K. Esta alta temperatura provoca la completa atomización y excitación de los elementos presentes en el plasma. Los espectros emitidos por los iones o átomos excitados son complicados y con gran cantidad de líneas. Por tanto, la clasificación e identificación de los diversos elementos requiere el uso de un sistema de monocromador con una resolución de aproximadamente 0,015 nm o mejor. El ajuste del monocromador a una determinada longitud de onda se controla mediante un microordenador, que también se usa para la recogida de datos y los cálculos requeridos.

El metal noble del grupo VIII puede seleccionarse del grupo de rutenio, renio, paladio, osmio, iridio y platino, dándose preferencia al platino, paladio, y mezclas de los mismos. El catalizador final contiene preferiblemente el 0,01-2% en peso del metal noble del grupo VIII, calculado como metal y basado en el peso del catalizador final, más preferiblemente del 0,05 al 1% en peso. También pueden estar presentes otros componentes de metal en la composición de catalizador si así se desea. Ejemplos de otros componentes de metal que pueden influir en la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador son estaño, plomo, germanio, bismuto, cobalto, níquel, indio, galio, zinc, uranio, talio, zirconio, y mezclas de los mismos.

- La composición de catalizador según la invención se prepara preferiblemente por medio de las siguientes etapas:
 - (a) depositar un compuesto de metal noble del grupo VIII sobre un portador de alúmina apropiado, dando como resultado un material precursor 1,
- 50 (b) incorporar un compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo en el material precursor 1 para formar un material precursor 2, y
 - (c) activar el material precursor 2 en una corriente gaseosa que comprende H_2 y/o gas inerte a una temperatura de más de 400° C.

Los compuestos de metal noble del grupo VIII pueden depositarse sobre el portador de alúmina de cualquier manera conocida en la técnica.

Por ejemplo, puede empezarse preparando partículas del portador conformando el precursor del portador para formar partículas y calcinar las partículas resultantes. Las partículas del portador pueden impregnarse entonces con una disolución que comprende un complejo o una sal soluble del metal o metales nobles del grupo VIII. Sales o complejos adecuados son, por ejemplo, ácido cloroplatínico, dicloruro de platino y/o tetracloruro de platino hidratado. Pueden añadirse componentes adicionales a la disolución para estabilizar la disolución o influir en la distribución del metal sobre el portador de alúmina. Por ejemplo, si se desea una distribución homogénea de platino, se usa comúnmente una disolución fuertemente ácida, tal como una disolución que contiene ácido cloroplatínico, HCl y HNO₃. Tras la impregnación, el portador de alúmina puede calcinarse.

ES 2 540 955 T3

Por otro lado, también es posible mezclar compuestos del metal o metales nobles del grupo VIII con un precursor del portador de alúmina, conformar la mezcla para formar partículas, y finalmente calcinar las partículas.

5 Si así se desea, el componente de metal noble del grupo VIII presente sobre el portador de alúmina puede reducirse, por ejemplo, haciendo pasar hidrógeno sobre la composición a una temperatura en el intervalo de 100 a 600°C.

Un compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo se incorpora en el material precursor 1 de manera conocida en la técnica para formar el material precursor 2. El compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo puede incorporarse en el material precursor 1 en una cantidad de 0,05 a 0,20 moles de compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo por mol de portador. La incorporación puede realizarse impregnando el material precursor 1 con una disolución del compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo, seguido por la eliminación del disolvente. Preferiblemente, el punto de ebullición de este disolvente no es demasiado alto, puesto que es más difícil eliminar disolventes de alto punto de ebullición de la composición. Los disolventes adecuados incluyen pentano, hexano, heptano, etc. Debe indicarse en este contexto que no siempre se requiere la eliminación del disolvente de la disolución antes de la etapa de activación (c). Una posible alternativa es evaporar el disolvente durante la etapa de activación. Por supuesto, la viabilidad de esta opción depende de la naturaleza del disolvente y las demás condiciones del procedimiento.

20 El compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo o bien es un haluro o bien es distinto de un haluro.

10

15

25

30

35

45

50

55

Un ejemplo de un haluro de aluminio sustituido con hidrocarburo adecuado es un compuesto que satisface la fórmula AlXyR1nR2m, en la que X es un átomo de halógeno, R1 y R2 son iguales o diferentes y se seleccionan de grupos alquilo o grupos arilo que tienen 1-12 átomos de carbono, y tiene el valor de 1 ó 2, y n y m tienen el valor de 0 ó 1, siendo la suma de y, n, y m de 3. X puede seleccionarse de flúor, cloro, bromo y yodo, y es preferiblemente cloro. R1 y R2 pueden seleccionarse de, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, butilo, fenilo, ciclohexilo, etc. Los haluros de aluminio sustituidos con hidrocarburo adecuados incluyen cloruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio y dicloruro de isobutilaluminio. Debe indicarse que el haluro de aluminio sustituido con hidrocarburo también puede ser una mezcla de diversos haluros de aluminio sustituidos con hidrocarburo o un complejo, por ejemplo un sesquicloruro de alquilaluminio.

Un ejemplo de un compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo distinto de haluro adecuado es un compuesto que satisface la fórmula AIR1R2R3, en la que R1, R2, y R3 son iguales o diferentes y se seleccionan de grupos alquilo o grupos arilo que tienen 1-12 átomos de carbono, tal como se describió anteriormente. Los ejemplos de compuestos de aluminio sustituidos con hidrocarburo distintos de haluro incluyen trietilaluminio e isobutildietilaluminio. También pueden usarse mezclas de diversos compuestos de aluminio sustituidos con hidrocarburo distintos de haluro.

Si así se desea, también puede aplicarse una combinación de uno o más haluros de aluminio sustituidos con hidrocarburo con uno o más compuestos de aluminio sustituidos con hidrocarburo distintos de haluro.

La etapa de activación (c) comprende calentar el material precursor 2 en una corriente gaseosa a una temperatura de más de 400°C, preferiblemente en el intervalo de 400 a 1.000°C, más preferiblemente de 400-800°C, lo más preferiblemente de 600-750°C. La activación se lleva a cabo poniendo en contacto el catalizador con la corriente gaseosa a lo largo de un periodo de 15 minutos a 5 horas, preferiblemente de 30 minutos a 3 horas.

La corriente gaseosa comprende un gas inerte, por ejemplo nitrógeno o argón, y/o hidrógeno. La corriente gaseosa contiene preferiblemente menos de 10 ppm de agua y menos de 10 ppm de oxígeno o componentes que contienen oxígeno.

Cuando el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo es un aluminio sustituido con hidrocarburo distinto de haluro, el material precursor 2 debe ponerse en contacto con un compuesto que contiene halógeno, preferiblemente un compuesto que contiene cloro, antes y/o durante el tratamiento de activación de la etapa (c). Por ejemplo, es posible poner en contacto en primer lugar el material precursor 2 con un compuesto que contiene halógeno a una temperatura en el intervalo de 0 a 800°C, preferiblemente en el intervalo de 50 a 250°C, y luego activar el catalizador en la corriente gaseosa que contiene hidrógeno y/o gas inerte a una temperatura superior a 400°C. También es posible llevar a cabo la etapa de activación (c) en una corriente gaseosa que comprende (i) el compuesto que contiene halógeno y (ii) un gas inerte y/o hidrógeno.

- 60 Cuando el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburo es un haluro de aluminio sustituido con hidrocarburo, la puesta en contacto del material precursor 2 con un compuesto que contiene halógeno antes y/o durante el tratamiento de activación no es necesaria, aunque el uso de un compuesto que contiene halógeno conduce generalmente a composiciones de catalizador con una actividad algo mayor.
- 65 Ejemplos de compuestos que contienen halógeno adecuados son haluros de hidrógeno, tales como cloruro de hidrógeno, gases de halógeno e hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo,

cloroetano, etc. Se prefieren generalmente los haluros de hidrógeno, particularmente HCI. Si la etapa de activación (c) se lleva a cabo en una corriente gaseosa que comprende un compuesto que contiene halógeno y gas inerte y/o hidrógeno, la razón molar del compuesto que contiene halógeno con respecto a hidrógeno y/o gas inerte está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10, más particularmente en el intervalo de 1 a 5.

El catalizador final contiene preferiblemente el 0,2-15% en peso, más preferiblemente el 2-15% en peso y lo más preferiblemente el 3-7% en peso de compuesto de halógeno (calculado como halógeno y basado en el peso del catalizador final), siendo compuestos de halógeno preferidos los compuestos de cloro.

La composición de catalizador final tiene preferiblemente una densidad aparente compactada (CBD) de menos de 0,84 g/ml, más preferiblemente de entre 0,40 y 0,80 g/ml, y lo más preferiblemente de entre 0,50 y 0,70 g/ml.

La CBD se determina mediante el llenado de un cilindro de 250 ml con un diámetro de 5 cm con un peso conocido de partículas de catalizador. El cilindro se llena hasta estar casi lleno usando un embudo con un diámetro de 18 cm, se coloca un vástago de 10 cm de longitud, y un diámetro interno de 2,5 cm, 2 cm por encima de la parte superior del cilindro. Se golpea suavemente el cilindro con una espátula, mientras que el propio cilindro golpea suavemente contra la mesa al mismo tiempo. El llenado y el golpeo suave del cilindro se repiten hasta que el cilindro está lleno y el nivel de partículas de catalizador es constante. Se limpia el exceso de muestra con una regla de manera que el cilindro permanezca lleno. El peso de las partículas en el cilindro lleno se mide y se divide entre el volumen del cilindro para obtener la CBD.

El catalizador según la invención es adecuado para su uso en una variedad de procedimientos de conversión de hidrocarburos. Por ejemplo, puede usarse en la isomerización de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, más particularmente en la isomerización de n-parafinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. También es adecuado para isomerizar mezclas de diferentes n-parafinas y mezclas de n-parafinas e hidrocarburos aromáticos. El catalizador según la invención muestra resultados particularmente favorables en la isomerización de parafinas C4, C5/C6 y C7. Preferiblemente, la materia prima que va a isomerizarse contiene al menos el 50% en peso de parafinas. La materia prima puede contener olefinas, pero preferiblemente menos del 10%, porque la presencia de olefinas conduce a un aumento del consumo de hidrógeno. Tal como se sabe en la técnica, la alimentación debe estar relativamente libre de componentes de azufre y agua, porque estos materiales actúan como venenos de catalizador. La alimentación contiene generalmente hasta 1 ppm de azufre y hasta 0,5 ppm de agua.

El procedimiento de isomerización puede realizarse poniendo en contacto el catalizador con una alimentación de aceite en un lecho fijo en presencia de hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 80 a 330°C, preferiblemente de 100 a 200°C. La presión en el reactor de isomerización está generalmente en el intervalo de 1 a 60 bar, preferiblemente de 2 a 40 bar, oscilando la LHSV entre 0,5 y 40 h⁻¹, preferiblemente entre 1 y 20 h⁻¹. La razón molar de hidrógeno con respecto a alimentación de aceite está preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 10, más preferiblemente de 0,01 a 5. Como sabrán los expertos en la técnica, puede incorporarse una cantidad mínima de un compuesto que contiene halógeno en la alimentación de aceite con el fin de ampliar la vida del catalizador. Por tanto, puede añadirse a la alimentación del 0,001 al 1% en peso, calculado como halógeno, de un haluro de hidrógeno, un gas de halógeno y/o un hidrocarburo halogenado (tal como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloroetano, cloroisopropano, etc.).

Además, el catalizador según la invención puede usarse para la alquilación de hidrocarburos aromáticos o alifáticos alquilables poniendo en contacto el compuesto que va a alquilarse con un agente de alquilación a una temperatura y presión adecuadas en presencia del catalizador. Los expertos en la técnica conocen las reacciones de alquilación y no se requiere que se aclaren adicionalmente en el presente documento.

Otras reacciones en las que puede usarse el catalizador según la invención son la dimerización y oligomerización de olefinas.

Ejemplos

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Procedimiento de preparación general

Se pusieron en contacto aproximadamente 1.000 g de productos extruidos de gamma-alúmina durante un periodo de 4 horas con una disolución acuosa que contenía ácido cloroplatínico (el 25% de platino). La concentración de Pt en esta disolución dependía de la carga de Pt deseada del catalizador. A continuación, se secaron los productos extruidos a 120°C durante 16 horas y se calcinaron a 550°C durante 1,5 horas para formar el material precursor 1.

Se transfirieron 306 g del material precursor 1 a un matraz de fondo redondo, se evacuó el reactor y se añadieron 256 g de una disolución de dicloruro de etilaluminio al 20% en peso en heptano. Esta adición llevó 30 minutos. Durante los 10 minutos finales de esta adición, la temperatura fue de 60°C. A continuación, se drenó el líquido del matraz de fondo redondo y se evaporó cualquier líquido restante a una temperatura de 135°C bajo un flujo de nitrógeno de 1.300 ml/min. El producto resultante era el material precursor 2.

Entonces se calentó el material precursor 2 hasta 680°C en un flujo del 5% de hidrógeno y el 95% de nitrógeno (flujo total: 2.000 ml/min). Tras una hora de activación a 680°C usando el mismo flujo de hidrógeno/nitrógeno, se enfrió el producto hasta temperatura ambiente para completar la preparación del catalizador.

5 Se determinaron los volúmenes de poros del portador de alúmina y el catalizador resultante mediante porosimetría de mercurio del modo descrito anteriormente usando un aparato Autopore VI 9500 V1.05 de Micrometrics.

Se midió el contenido en TiO₂ del portador de alúmina del modo descrito anteriormente usando un aparato Plasma Optima 3000 XL de Perkin-Elmer, que se hizo funcionar con un generador de RF de 40 MHz y dotado de una opción de visión doble (lo que significa que el plasma puede observarse axialmente así como radialmente), un nebulizador ultrasónico U 5000+ de Cetac, un inyector automático As-90 de Perkin-Elmer y un ordenador personal convencional para controlar el instrumento y manipular los datos adquiridos.

Procedimiento de prueba general

15

20

10

Se llenó un reactor de prueba con 26 ml de catalizador tritutado. Se excluyó el aire del reactor. Entonces se aumentó la temperatura hasta 160°C y se hizo pasar una mezcla de alimentación de aceite e hidrógeno sobre el catalizador, produciendo una corriente de producto. El contenido en hidrógeno en la corriente de producto era del 3% molar, la presión era de 30 bar y la velocidad espacial era de 2,0 g de alimentación de aceite por g de catalizador por hora. Se usó una alimentación de aceite comercial que comprendía el 37% en peso de pentano normal, el 42,5% en peso de hexano normal, el 9,5% en peso de ciclohexano y el 5,5% en peso de benceno.

Se usó el TIN (índice de isomerización total) como medida de la actividad del catalizador. Este índice puede obtenerse a partir de INC_5 e INC_6 por medio de las siguientes fórmulas:

25

$$INC_5 = \frac{iC_5}{iC_5 + nC_5} \times 100$$

$$INC_6 = \frac{2,2 \text{ DMB}}{2,2 \text{ DMB} + 2,3 \text{ DMB} + 2 \text{ MP} + 3 \text{ MP} + nC6} \times 100$$

30 y

$$TIN = INC_5 + INC_6$$

en las que los símbolos iC5, nC5, 2,2 DMB, 2,3 DMB, 2 MP, 3 MP y nC6 representan el contenido (en % en peso) en la corriente de producto de:

iC5 = isopentano

nC5 = pentano normal

2,2 DMB = 2,2-dimetilbutano

2,3 DMB = 2,3-dimetilbutano

45 2 MP = 2-metilpentano

3 MP = 3-metilpentano

nC6 = hexano normal

50

55

40

Ejemplo 1

Se prepararon cuatro catalizadores diferentes según el procedimiento de preparación general: los catalizadores A, B, C y D. Los catalizadores A y C se basan en productos extruidos de gamma-alúmina con un volumen de poros total de 0,50 ml/g; los catalizadores B y D se basaban en productos extruidos de gamma-alúmina con un volumen de poros total de 0,58 ml/g. En la tabla I, se exponen resumidamente las especificaciones de los catalizadores finales. A partir de esta tabla, queda claro que los catalizadores B y D son según la invención.

Tabla I

	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C	Catalizador D
Pt (% en peso)	0,260	0,238	0,192	0,237
CBD (g/ml)	0,84	0,68	0,84	0,68
Diámetro de producto extruido (mm)	1,5	1,6	1,5	1,5
Longitud de producto extruido (mm)	4,5	5,8	4,5	5,8
VP total del catalizador (ml/g)	0,45	0,56	0,45	0,56
% de VP total de diámetro menor de 12 nm	91	86	91	86
TiO ₂ en el portador (ppm)	30	30	30	1000

Ejemplo 2

5

Se sometió a prueba el comportamiento de isomerización de los catalizadores A, B, y C según el procedimiento de prueba general.

En estos experimentos, se llenó el reactor de prueba con 26 ml de catalizador. Debido a la menor densidad aparente del catalizador B, la masa del catalizador B en el reactor era menor que la masa de los catalizadores A y C (véase la tabla II). Debido al diferente contenido en Pt de los catalizadores, los reactores llenos de los catalizadores B y C contenían aproximadamente la misma cantidad de Pt, que era menor que la del reactor lleno del catalizador A.

Tabla II

15

20

25

	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C
Volumen de catalizador (ml)	26	26	26
Masa de catalizador (g)	20,5	16,6	20,5
Masa de Pt (mg)	53,3	39,5	39,4
TIN (%)	94,7	95,2	66,3
Formación de benceno (% en peso)	0,00	0,00	0,85

Si se comparan los resultados de los catalizadores A y C, queda claro que una disminución del contenido en Pt en el reactor simplemente a través del uso de un catalizador impregnado con una menor cantidad de Pt da como resultado una disminución de la actividad catalítica. Aparte de esta actividad disminuida, se produjo la formación no deseada de benceno durante la reacción sobre el catalizador C.

Sin embargo, sorprendentemente, los resultados de los catalizadores A y B muestran que una disminución del contenido en Pt en el reactor como resultado de una menor densidad aparente del catalizador, resultando esta menor densidad aparente del mayor volumen de poros total, no dio como resultado una disminución de la actividad. De hecho, la actividad aumentó ligeramente. Además, no se formó benceno.

Estos experimentos muestran que la composición de catalizador según la invención tiene una mayor actividad por gramo de catalizador y por gramo de Pt que composiciones de catalizador con un menor volumen de poros total.

30 Ejemplo 3

Se sometieron a prueba los catalizadores B y D según el procedimiento del ejemplo 2. En la tabla III, se muestran los resultados.

35 Tabla III

	Catalizador B	Catalizador D
Volumen de catalizador (ml)	26	26
Masa de catalizador (g)	16,6	16,5
Masa de Pt (mg)	39,6	39,4
TIN (%)	95,2	44,0
Formación de benceno (% en peso)	0,00	0,00

Estos resultados muestran que una composición de catalizador con volumen de poros total de más de 0,48 ml/g con al menos el 50% de este volumen de poros total en poros menores de 12 nm y que contiene menos de 800 ppm de TiO₂ tiene una mayor actividad que el mismo catalizador que contiene más de 800 ppm de TiO₂.

ES 2 540 955 T3

REIVINDICACIONES

- Composición de catalizador que comprende un portador de alúmina, un metal noble del grupo VIII y un compuesto de halógeno, en la que la composición de catalizador tiene una densidad aparente compactada de menos de 0,84 g/ml y un volumen de poros total tal como se mide mediante porosimetría de mercurio de más de 0,48 ml/g, en la que al menos el 80% de dicho volumen de poros total se encuentra en poros con un diámetro menor de 12 nm.
- Composición de catalizador según la reivindicación 1, en la que el volumen de poros total es de al menos 0,55 ml/g.
 - 3. Composición de catalizador según la reivindicación 1 ó 2, en la que el volumen de poros total no es mayor de 0,90 ml/g.
- 15 4. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la densidad aparente compactada es de entre 0,40 y 0,80 g/ml.
- 5. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto de halógeno está presente en una cantidad del 2-15% en peso, calculado como halógeno y basado en el peso de la composición de catalizador.
 - 6. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el portador de alúmina contiene menos de 800 ppm de TiO₂, basado en el peso del portador de alúmina.
- 25 7. Composición de catalizador según la reivindicación 6, en la que el portador de alúmina contiene menos de 100 ppm de TiO₂, basado en el peso del portador de alúmina.
 - 8. Uso de una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, para la isomerización de hidrocarburos.