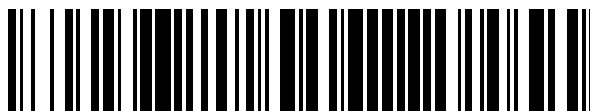


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 467**

51 Int. Cl.:

C07C 5/27 (2006.01)

C10G 45/62 (2006.01)

C07C 9/22 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

B01J 29/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2014 E 14305340 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2781497**

54 Título: **Procedimiento de conversión de materias primas de fuentes renovables utilizando un catalizador que comprende una zeolita Nu-10 y una zeolita ZSM-48**

30 Prioridad:

21.03.2013 FR 1352524

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

11.12.2018

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**MARQUES MOTA, FILIPE MANUEL;
BOUCHY, CHRISTOPHE;
DUCHENE, PASCAL y
MARTENS, JOHAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 693 467 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

Procedimiento de conversión de materias primas de fuentes renovables utilizando un catalizador que comprende una zeolita Nu-10 y una zeolita ZSM-48

5

Campo de la invención

La búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable para la producción de combustibles constituye un gran desafío. La demanda de bases de destilados medios, es decir, en los cortes que pueden incorporarse a la mezcla de queroseno y gasóleo, está creciendo fuertemente, particularmente en Europa. El uso de estos nuevos recursos es una forma de satisfacer esta fuerte demanda, teniendo en cuenta las preocupaciones ambientales.

10

Dentro de las diversas rutas "alternativas", las bases de los destilados medios producidas a partir de una materia prima parafínica obtenida de una materia prima a partir de fuentes renovables, y en particular aceites vegetales o grasas animales, crudas o que han sido sometidas a un pretratamiento, así como las mezclas de tales materias primas, tienen propiedades particularmente interesantes. De hecho, dichas materias primas de fuentes renovables contienen estructuras químicas del tipo triglicérido o ésteres o ácidos grasos libres, siendo la estructura y la longitud de la cadena del hidrocarburo de estos últimos compatibles con los hidrocarburos presentes en los destilados medios. Dichas materias primas de fuentes renovables producen, después del hidrotatamiento, materias primas parafínicas, libres de compuestos de azufre y compuestos aromáticos.

15

20

La Solicitud de Patente N.º EP 1.681.337 A describe la transformación de tales materias primas por descarboxilación, para formar parafinas que tienen un átomo de carbono menos que las estructuras químicas de partida. La ventaja de esta ruta como se describe en esta patente es limitar el consumo de hidrógeno necesario. Por otro lado, se reducen los rendimientos de las bases de gasóleo. Los catalizadores utilizados son catalizadores metálicos.

25

Las Patentes US-4.992.605 y US-5.705.722 describen los procedimientos para producir bases para la mezcla de gasóleo producido a partir de la transformación directa de aceites vegetales (colza, palma, soja, girasol) o biomasa lignocelulósica en hidrocarburos saturados después del hidrotatamiento o la hidrorrefinación de estos productos solos.

30

El efluente líquido resultante de estos procedimientos de hidrotatamiento consiste esencialmente en n-parafinas que pueden tener propiedades de retención de frío insuficientes para ser incorporadas en una mezcla de gasóleo y/o queroseno. Para mejorar las propiedades de frío de este efluente líquido tratado con hidrógeno, es necesaria una etapa de hidroisomerización para convertir las n-parafinas en parafinas ramificadas que tienen mejores propiedades en frío. Además, para un número dado de átomos de carbono, las propiedades en frío de una parafina generalmente tienden a mejorar con el grado de isomerización de dicha parafina. A modo de ejemplo, para parafinas con 14 átomos de carbono, la temperatura de fusión del n-tetradecano es de 6 °C, las temperaturas de fusión para el 2-metiltridecano y el 3-metiltridecano son respectivamente -26 °C y -37 °C y la temperatura de fusión para el 2,3-dimetil dodecano es -51 °C. Por lo tanto, también es deseable formar isómeros multiramificados durante la hidroisomerización. Esta etapa de hidroisomerización se lleva a cabo en un catalizador bifuncional que tiene tanto una función hidro/deshidrogenante como una función ácida de Bronsted. Dependiendo de la velocidad de incorporación y de las propiedades de frío mencionadas en el combustible final, puede ser necesario realizar una hidroisomerización muy completa del efluente.

35

40

45

Esta etapa de hidroisomerización generalmente está acompañada por la producción de productos de craqueo que son demasiado ligeros para ser incorporados en una mezcla de gasóleo y/o queroseno. Esto tiene como resultado una pérdida de rendimiento que es deseable minimizar.

50

Las solicitudes de patente EP 2 138 553 y EP 2 138 552 describen un procedimiento para tratar una materia prima de una fuente renovable que comprende un hidrotatamiento, opcionalmente una separación de gas/líquido, opcionalmente seguida por una eliminación de compuestos de nitrógeno, y una hidroisomerización en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB y al menos un tamiz molecular de zeolita 10 MR unidimensional, de tipo estructural TON, como Nu-10, FER, como ferrierita, EUO, seleccionados de EU-1 y ZSM-50, utilizados solos o en una mezcla, o tamices zeolíticos moleculares ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, utilizados solos o en una mezcla. Muy preferiblemente, dicho tamiz molecular de zeolita 10 MR unidimensional es ZBM-30 sintetizado con el agente estructurante orgánico trietilentetramina. Dichos procedimientos permiten obtener altos rendimientos de base gasóleo y un consumo reducido de hidrógeno.

55

60

La patente EP1462168 describe un procedimiento para mejorar el punto de fluidez de materias primas largas, lineales y/o débilmente ramificadas que contienen parafina y usar un catalizador que comprende al menos una zeolita (tamiz molecular) seleccionada del grupo que consiste en zeolitas de tipo estructural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 y KZ-2) y al menos una zeolita ZBM-30.

65

El documento WO 01/64339 describe un catalizador de zeolita ZSM-48, un procedimiento para preparar dicho catalizador, y un procedimiento para mejorar el punto de fluidez de las materias primas que contienen parafina. El trabajo de investigación realizado por el solicitante le llevó a descubrir que, sorprendentemente, el uso de un catalizador que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48 en un procedimiento de hidroconversión de una materia prima parafínica producida a partir de recursos renovables permite limitar la producción de productos craqueados ligeros que no pueden incorporarse en una mezcla de gasóleo y/o queroseno al tiempo que promueve la producción de isómeros multirramificados, el grado de ramificación del efluente obtenido es característico de un efluente que tiene propiedades de frío mejoradas con respecto a la materia prima parafínica.

Además, también se ha demostrado que un catalizador que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48 tiene una selectividad muy alta en la hidroisomerización de parafinas que tiene un número de átomos carbonos entre 9 y 25 y producido a partir de recursos renovables.

Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento de conversión de una materia prima parafínica que tenga un número de átomos de carbono comprendido entre 9 y 25 y derivado de fuentes renovables utilizando un catalizador que comprenda al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48, siendo dicho catalizador muy selectivo en la hidroisomerización de dichas parafinas, y que permita a la vez limitar la producción de productos craqueados ligeros como para promover la producción de isómeros multirramificados.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo de conversión de una materia prima parafínica producida a partir de recursos renovables en bases de destilados medios, gasóleo y/o queroseno.

En particular, un objeto de la presente invención es un procedimiento de conversión de una materia prima parafínica constituida por hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono entre 9 y 25, obteniéndose dicha materia prima parafínica a partir de recursos renovables, utilizando un catalizador que comprende al menos un metal hidrodeshidrogenante seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VIB y el grupo VIII de la Tabla Periódica, utilizado solo o en una mezcla y un soporte que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48, llevándose a cabo dicho procedimiento a una temperatura de entre 150 y 500 °C, a una presión de entre 0,1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial por hora de entre 0,1 y 10 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima, de modo que la relación hidrógeno/materia prima está entre 70 y 2000 Nm³/m³ de materia prima

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de conversión de una materia prima parafínica producida a partir de recursos renovables que permita producir bases de destilado medio, en particular una base de queroseno y/o una base de gasóleo, a la vez que limita la producción de productos ligeros no incorporables a dichas bases.

Otro objeto de la invención es mejorar el grado de ramificación por hidroisomerización de la materia prima parafínica utilizada y producida a partir de recursos renovables, ajustándose el grado de ramificación para obtener, para las bases de destilados medios, propiedades, particularmente en frío, compatibles con los estándares vigentes para destilados medios.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de conversión de una materia prima parafínica constituida por hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono entre 9 y 25, produciéndose dicha materia prima parafínica a partir de recursos renovables, utilizando un catalizador que comprende al menos un metal hidrodeshidrogenante seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VIB y el grupo VIII de la Tabla Periódica, utilizado solo o en una mezcla y un soporte que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48, operando dicho procedimiento a una temperatura de entre 150 y 500 °C, a una presión de entre 0,1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial de entre 0,1 y 10 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima, de modo que la relación hidrógeno/materia prima esté entre 70 y 2000 Nm³/m³ de materia prima.

Descripción de la invención

La materia prima

Según la invención, dicha materia prima parafínica constituida por hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono de entre 9 y 25 utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención se produce a partir de recursos renovables.

Preferiblemente, dicha materia prima parafínica consiste en hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono entre 10 y 25 y preferiblemente entre 10 y 22.

El contenido de parafinas en dicha materia prima utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajosamente superior al 90 % en peso, preferiblemente superior al 95 % en peso, incluso más preferiblemente superior al 98 % en peso.

5 Preferiblemente, dicha materia prima parafínica se produce a partir de recursos renovables elegidos entre aceites vegetales, aceites de algas o algas, aceites de pescado y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas materias primas. Preferiblemente, dicha materia prima utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención es una materia prima parafínica producida a partir de recursos renovables, excluyendo las materias primas parafínicas obtenidas mediante un procedimiento que implica una etapa de recuperación de Fischer-Tropsch. Así, las materias primas parafínicas obtenidas, de acuerdo con un procedimiento de síntesis de Fischer-Tropsch, a partir de un gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) producidas a partir de recursos renovables según el BTL también llamado en la terminología inglesa "Biomass To Liquid" se excluyen de las materias primas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Dichos aceites vegetales pueden ser ventajosamente crudos o refinados, total o parcialmente, y derivados de plantas seleccionadas de colza, girasol, soja, palma, oliva, coco, copra, ricino, algodón, aceites de cacahuete, lino y crambe y todos los aceites de girasol o colza por modificación genética o hibridación, esta lista no es limitante. Dichas grasas animales se seleccionan ventajosamente de tocino y grasas compuestas de residuos de la industria alimentaria o de la industria de la restauración. También se pueden usar aceites de cocina, varios aceites animales como aceites de pescado, sebo, manteca de cerdo.

25 Los recursos renovables a partir de los cuales se produce la materia prima parafínica utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención contienen esencialmente estructuras químicas del tipo triglicéridos que la persona experta en la materia también conoce con el nombre de triéster de ácidos grasos, así como ácidos grasos libres, cuyas cadenas grasas contienen un número de átomos de carbono entre 9 y 25.

30 La estructura y la longitud de la cadena de hidrocarburos de estos últimos es compatible con los hidrocarburos presentes en el gasóleo y el queroseno, es decir, el corte de destilados medios. Un triéster de ácido graso está compuesto así por tres cadenas de ácido graso. Estas cadenas de ácido graso en forma de triéster éster o en forma de ácido graso libre tienen varias insaturaciones por cadena, también llamadas número de dobles enlaces carbono-carbono por cadena, generalmente comprendido entre 0 y 3, pero que pueden ser superior especialmente para aceites derivados de algas que generalmente tienen un número de insaturaciones en cadenas de 5 a 6.

35 Las moléculas presentes en dichos recursos renovables utilizados en la presente invención tienen así varias insaturaciones, expresadas por molécula de triglicérido, ventajosamente entre 0 y 18. En estas materias primas, el nivel de insaturación, expresado como el número de insaturaciones por cadena grasa de hidrocarburo, está ventajosamente entre 0 y 6.

40 Los recursos renovables generalmente también incluyen diferentes impurezas y especialmente heteroátomos como el nitrógeno. El contenido de nitrógeno en los aceites vegetales está generalmente entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 100 ppm en peso, dependiendo de su naturaleza. Pueden alcanzar hasta un 1 % de peso en materias primas particulares.

45 Dicha materia prima parafínica utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención se produce ventajosamente a partir de recursos renovables de acuerdo con los procedimientos conocidos por los expertos en la materia. Una posible forma es la transformación catalítica de dichos recursos renovables en efluentes parafínicos desoxigenados en presencia de hidrógeno y, en particular, de hidrot ratamiento.

50 Preferiblemente, dicha materia prima parafínica se produce por hidrot ratamiento de dichos recursos renovables. Estos métodos de hidrot ratamiento de recursos renovables ya son bien conocidos y se describen en numerosas patentes. A modo de ejemplo, dicha materia prima parafínica utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención puede producirse ventajosamente, preferiblemente por hidrot ratamiento y luego por separación de gas/líquido, de dichos recursos renovables como en la patente FR 2 910 483 o en la patente FR 2 950 895.

55 Preferiblemente, dicha materia prima parafínica se produce mediante hidrot ratamiento de dichos recursos renovables en presencia de un catalizador de lecho fijo, comprendiendo dicho catalizador una función hidrot deshidrogenante y un soporte amorfo, a una temperatura de entre 200 y 450 °C, a una presión de entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial de entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ y 10 h^{-1} y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima, de modo que la relación hidrógeno/materia prima esté entre 150 y 750 Nm^3 de hidrógeno/ m^3 de materia prima

65 El catalizador utilizado en dicha etapa de hidrot ratamiento es un catalizador convencional que comprende preferiblemente al menos un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB y al menos un soporte seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Este soporte también puede contener otros compuestos y, por ejemplo, óxidos seleccionados del grupo formado por óxido de boro, zirconia, óxido de titanio, anhídrido fosfórico.

El catalizador

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de conversión de dicha materia prima parafínica producida a partir de recursos renovables utilizando un catalizador que comprende al menos un metal hidrodeshidrogenante seleccionado del grupo formado por los metales del grupo VIB y del grupo VIII de la tabla periódica, utilizado solo o en una mezcla y un soporte que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48. Preferiblemente, dicho procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de hidroisomerización.
- 10 El catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajosamente de tipo bifuncional, es decir, tiene una función hidro/deshidrogenante y una función hidroisomerizante.
- 15 Preferiblemente, los elementos del grupo VIII se seleccionan entre los metales nobles y no nobles del grupo VIII y preferiblemente de hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino, utilizado solo o en una mezcla y preferiblemente de cobalto, níquel, platino y paladio, solo o en una mezcla.
- 20 En el caso de que los elementos del grupo VIII se seleccionen entre metales nobles del grupo VIII, los elementos del grupo VIII se eligen ventajosamente de platino y paladio, utilizados solos o en una mezcla. En este caso, dichos elementos se utilizan en su forma reducida.
- 25 En el caso de que los elementos del grupo VIII se seleccionen entre metales no nobles del grupo VIII, los elementos del grupo VIII se seleccionan ventajosamente de cobalto y níquel, utilizados solos o en una mezcla. Preferiblemente, los elementos del grupo VIB se seleccionan entre tungsteno y molibdeno, utilizados solos o en una mezcla. En el caso de que la función de hidrogenación comprenda un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VIB, se prefieren las siguientes combinaciones de metales: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, hierro-molibdeno, hierro-tungsteno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, y muy preferiblemente: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno. También es posible utilizar combinaciones de tres metales como, por ejemplo, níquel-cobalto-molibdeno. Cuando se usa una combinación de metales del grupo VI y del grupo VIII, el catalizador se usa preferiblemente en forma sulfurosa.
- 30 En el caso de que dicho catalizador comprenda al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido de metal noble de dicho catalizador está comprendido ventajosamente entre 0,01 y 5 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 4 % en peso, y muy preferiblemente entre 0,1 y 2 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.
- 35 De acuerdo con una realización preferida, dicho catalizador también puede comprender estaño además de dicho uno o más metales nobles, el contenido de estaño está preferiblemente entre 0,1 y 0.5 % en peso con respecto a la masa total del catalizador.
- 40 En el caso de que el catalizador comprenda al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB está comprendido ventajosamente entre 5 y 40 % en peso de óxido en relación con la masa total de dicho catalizador, preferiblemente entre 10 y 35 % en peso de óxido y muy preferiblemente entre 15 y 30 % en peso de óxido y el contenido de metales no nobles del grupo VIII está comprendido ventajosamente entre 0, 5 y 10 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador, preferiblemente entre 1 y 8 % en peso de óxido y muy preferiblemente entre 1,5 y 6 % en peso de óxido.
- 45 Según la invención, dicho catalizador comprende un soporte que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48. De acuerdo con una realización preferida, el soporte de catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención consiste en una zeolita Nu-10 y una zeolita ZSM-48.
- 50 La zeolita Nu-10 es un sólido microporoso cristalizado 10 MR monodimensional de tipo estructural TON. La tabla de difracción de rayos X de la zeolita Nu-10 y un protocolo de síntesis se describen en la patente. EP0077624B1. Dicha zeolita Nu-10 tiene una composición química, expresada en moles, definida por la siguiente fórmula general: $0,5 \text{ a } 1,5 \text{ R}_2\text{O}:\text{Y}_2\text{O}_3$: al menos 20 XO_2 : 0 a 4000 H_2O , en la que R es un catión monovalente o $(1/n)$ de un catión de valencia n, Y es al menos un miembro seleccionado de aluminio, hierro, cromo, vanadio, molibdeno, arsénico, antimonio, manganeso, galio o boro, X es aluminio y/o germanio.
- 55 Preferiblemente, la zeolita Nu-10 está en forma de aluminosilicato, es decir, que el elemento Y está constituido por aluminio y el elemento X está constituido por silicio.
- 60 Preferiblemente, la relación molar entre el número de átomos de silicio y el número de átomos de aluminio de Si/Al es menor que 200, preferiblemente menor que 150, muy preferiblemente menor que 120. Dicha zeolita Nu-10 que forma parte de la composición de soporte de catalizador utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención está ventajosamente al menos parcialmente, preferiblemente casi completamente, en forma ácida, es decir en forma ácida (H^+).
- 65 Por ello, cuando el catión R es inorgánico, la zeolita se intercambia ventajosamente por al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de amonio para obtener la forma amonio de la zeolita Nu-10 de amonio que, una

vez calcinada, conduce a en la forma ácida (H⁺) de dicha zeolita. Esta etapa intercambio se puede llevar a cabo en cualquier etapa de la preparación del catalizador. Cuando R es una molécula de nitrógeno, la forma ácida de dicha zeolita se puede obtener por calcinación; sin implementación de la etapa de intercambio anterior. Esta etapa de calcinación se puede llevar a cabo en cualquier etapa de la preparación del catalizador.

La zeolita ZSM-48 también es un sólido microporoso cristalizado 10 MR monodimensional. Una descripción de la zeolita ZSM-48 se proporciona en el artículo de J.L. Schlenker, W.J. Rohrbaugh, P. Chu, E.W. Valyocsk y G. T. Kokotailo, "The framework topology of ZSM-48: a high silica zeolite" en la revista Zeolites, 5, 355-358 (1985). La tabla de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-48, así como un protocolo de síntesis se describen, por ejemplo, en la patente EP0023089B1. Dicha zeolita tiene la siguiente composición molar, en moles de óxidos anhidros por 100 moles de SiO₂: 0,1 a 10 (RN)₂O; 0,1 a 10 M₂O; 0 a 4 Al₂O₃; 100 SiO₂ en la que M es al menos un catión de metal alcalino, y RN es una mezcla de un compuesto de amonio cuaternario y una alquilamina C₂-C₁₂. Otros protocolos de síntesis de la zeolita ZSM-48 se describen, por ejemplo, en el documento US-5.961.951. Se puede usar cualquier protocolo de síntesis conocido por los expertos en la materia. Preferiblemente, la alquilamina usada para la síntesis es n-octilamina.

Preferiblemente, la relación molar entre el número de átomos de silicio y el número de átomos de aluminio Si/Al es menor que 200, preferiblemente menor que 150, muy preferiblemente menor que 120. Dicha zeolita ZSM-48 que forma parte de la composición de soporte de catalizador utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención está ventajosamente al menos parcialmente, preferiblemente casi completamente, en forma ácida, es decir en forma ácida (H⁺).

Para ello, la zeolita se intercambia ventajosamente mediante al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de amonio para obtener la forma de zeolita ZSM-48 de amonio que, una vez calcinada, conduce a la forma ácida (H⁺) de dicha zeolita. Esta etapa de intercambio se puede llevar a cabo en cualquier etapa de la preparación del catalizador. La etapa de calcinación se puede llevar a cabo en cualquier etapa de la preparación del catalizador.

De acuerdo con una realización, el catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener ventajosamente un aglutinante.

Dicho aglutinante puede ser ventajosamente amorfo o cristalizado. Preferiblemente, dicho aglomerante se elige ventajosamente del grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro y zirconia, utilizado solo o en una mezcla. También se pueden elegir aluminatos. Preferiblemente, dicho aglomerante del soporte es alúmina. Preferiblemente, dicho aglutinante de soporte es una matriz que contiene alúmina en todas sus formas conocidas por los expertos en la materia, tales como, por ejemplo, alúminas de tipo alfa, gamma, eta, delta. Dichas alúminas difieren en su superficie específica y su volumen de poros. Dicho aglomerante del soporte está preferiblemente en forma de perlas, granos o extruidos.

Preferiblemente, dicho catalizador comprende de 5 a 98 % en peso de aglutinante, muy preferiblemente de 10 a 95 % en peso y más preferiblemente de 20 a 95 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.

En el caso de que dicho catalizador contenga un aglutinante, el catalizador comprende un contenido total de zeolita Nu-10 y zeolita ZSM-48, comprendido ventajosamente entre 1,5 % y 94,5 %, preferiblemente entre 10 % y 80 %, muy preferiblemente entre 20 % y 70 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador. Preferiblemente, el contenido en peso de la zeolita Nu-10 es menor que el contenido en peso de la zeolita ZSM-48.

De acuerdo con otra realización, el catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene un aglutinante. En este caso, dicho catalizador comprende ventajosamente un contenido total de zeolita Nu-10 y zeolita ZSM-48 de al menos 50 %, preferiblemente al menos 57 %, muy preferiblemente al menos 64 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.

Preferiblemente, el contenido en peso de la zeolita Nu-10 es menor que el contenido en peso de la zeolita ZSM-48.

De acuerdo con una realización preferida, el soporte está constituido por una zeolita ZSM-48 y una zeolita Nu-10.

De acuerdo con otra realización preferida, el soporte está constituido por una zeolita ZSM-48, una zeolita Nu-10 y un aglutinante.

El soporte que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48 se prepara ventajosamente de acuerdo con todos los métodos bien conocidos por los expertos en la materia a partir de los sólidos preparados como se describe anteriormente.

La zeolita Nu-10 puede introducirse ventajosamente de acuerdo con cualquier método conocido por los expertos en la materia y en cualquier etapa de la preparación del soporte o del catalizador.

Un procedimiento preferido para preparar el catalizador de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente las etapas descritas a continuación.

5 La zeolita Nu-10 y la zeolita ZSM-48 pueden introducirse ventajosamente en forma de polvo, polvo molido, suspensión, suspensión que se haya sometido a un tratamiento de desaglomeración durante la conformación del soporte con posiblemente al menos un aglutinante. Así, por ejemplo, la zeolita Nu-10 y la zeolita ZSM-48 pueden ser ventajosamente aciduladas en suspensión o no a una concentración ajustada al contenido final de zeolita referido en el soporte. Ventajosamente, se mezclan zeolita Nu-10 y zeolita ZSM-48 en forma de polvos y se forma la mezcla.

10 La conformación se puede realizar mediante cualquier técnica conocida por los expertos en la materia, como la extrusión, la granulación, la conformación en forma de bolas en el tambor amasador o tambor giratorio, la coagulación en gota, "oil-drop", "oil-up", recubrimiento con azúcar.

15 Los soportes así obtenidos se conforman en forma de granos de diferentes formas y tamaños. Generalmente se usan en forma de extrusiones cilíndricas o multilobuladas, como bilobadas, trilobuladas, polilobuladas de lóbulos rectos o retorcidas, pero opcionalmente se pueden fabricar y usar en forma de polvos triturados, comprimidos, anillos, bolas, ruedas. Después de la conformación, el soporte de catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede someterse ventajosamente a diferentes tratamientos térmicos. El soporte puede someterse primero a una etapa de secado. Dicha etapa de secado se lleva a cabo ventajosamente mediante cualquier técnica conocida por los expertos en la materia.

20 Preferiblemente, el secado se realiza bajo flujo de aire. Dicho secado también puede llevarse a cabo ventajosamente bajo una corriente de cualquier gas oxidante, reductor o inerte. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo preferiblemente entre 50 y 180 °C, preferiblemente entre 60 y 150 °C y muy preferiblemente entre 80 y 130 °C.

25 Dicho soporte, opcionalmente secado, se somete a una etapa de calcinación.

30 Dicha etapa de calcinación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de oxígeno molecular, por ejemplo mediante la realización de un barrido de aire, a una temperatura ventajosamente superior a 200 °C y menor o igual a 1100 °C. Dicha etapa de calcinación puede llevarse a cabo ventajosamente en un lecho cruzado, en un lecho de lechada o en una atmósfera estática. Por ejemplo, el horno utilizado puede ser un horno rotatorio que gira o un horno vertical con capas transversales radiales. Preferiblemente, dicha etapa de calcinación se lleva a cabo durante más de una hora a 200 °C y menos de una hora a 1100 °C. La calcinación se puede llevar a cabo ventajosamente en presencia de vapor y/o en presencia de un vapor ácido o básico. Por ejemplo, la calcinación se puede realizar bajo presión parcial de amoníaco.

35 Los tratamientos posteriores a la calcinación pueden llevarse a cabo opcionalmente para mejorar las propiedades del soporte, por ejemplo, texturalmente.

40 El soporte que comprende zeolita Nu-10, zeolita ZSM-48 y opcionalmente un aglutinante puede así someterse opcionalmente a un tratamiento hidrotérmico en una atmósfera confinada. El tratamiento hidrotérmico en una atmósfera confinada significa tratamiento por autoclave en presencia de agua a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

45 Durante este tratamiento hidrotérmico, el soporte puede tratarse ventajosamente. Así, el soporte puede impregnarse ventajosamente, antes de someterle al autoclave, efectuándose la etapa de autoclave en la fase de vapor o en la fase líquida, siendo esta fase vapor o líquida del autoclave posiblemente ácida o no. Esta impregnación, antes del autoclave, puede ser ventajosamente ácida o no. Esta impregnación, antes de la etapa del autoclave, puede realizarse ventajosamente en seco o por inmersión del soporte en una solución acuosa ácida. La impregnación en seco significa poner en contacto el soporte con un volumen de solución menor o igual al volumen total de poros del soporte. Preferiblemente, la impregnación se realiza en seco.

50 El autoclave es preferiblemente un autoclave de cesta rotativa como el definido en la solicitud de patente EP-A-0 387 109.

55 La temperatura durante la etapa del autoclave puede estar entre 100 y 250 °C durante un período de tiempo de entre 30 minutos y 3 horas.

60 La función hidro-deshidrogenante puede introducirse ventajosamente en cualquier etapa de la preparación del catalizador, muy preferiblemente después de conformar el soporte constituido por la zeolita Nu-10, la zeolita ZSM-48 y opcionalmente un aglutinante. La conformación es seguida ventajosamente por la calcinación, la función hidro-deshidrogenante también puede introducirse ventajosamente antes o después de esta calcinación. La preparación generalmente termina con calcinación a una temperatura de 250 a 600 °C. Otro método preferido de acuerdo con la presente invención consiste ventajosamente en conformar el soporte después de mezclar este último, luego pasar la masa así obtenida a través de un troquel para formar extruidos. La función hidro-deshidrogenante puede introducirse

65

ventajosamente solo en parte o en su totalidad, en el momento de la mezcla. También se puede introducir ventajosamente mediante una o más operaciones de intercambio iónico en el soporte calcinado.

5 Preferiblemente, el soporte se impregna con una solución acuosa. La impregnación del soporte se lleva a cabo preferiblemente mediante el método de impregnación "en seco" bien conocido por los expertos en la materia. La impregnación puede llevarse a cabo ventajosamente en una sola etapa mediante una solución que contiene todos los elementos constituyentes del catalizador final.

10 La función hidro-deshidrogenante puede introducirse ventajosamente mediante una o más operaciones de impregnación del soporte conformado y calcinado, con una solución que contiene al menos un precursor de al menos un óxido de al menos un metal seleccionado del grupo formado por los metales del grupo VIII y los metales del grupo VIB, el precursor o los precursores de al menos un óxido de al menos un metal del grupo VIII se introducen preferiblemente después de los del grupo VIB o al mismo tiempo que este último, si el catalizador contiene al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII.

15 En el caso en el que el catalizador contenga ventajosamente al menos un elemento del grupo VIB, por ejemplo molibdeno, es posible, por ejemplo, impregnar el catalizador con una solución que contenga al menos un elemento del grupo VIB, secar, y calcinar. La impregnación de molibdeno puede facilitarse ventajosamente mediante la adición de ácido fosfórico en las soluciones de paramolibdato de amonio, lo que también permite introducir el fósforo para promover la actividad catalítica.

20 Los siguientes elementos: boro y/o silicio y/o fósforo pueden introducirse en el catalizador en cualquier nivel de la preparación y de acuerdo con cualquier técnica conocida por los expertos en la materia.

25 Un método preferido de acuerdo con la invención consiste en depositar el elemento o elementos promotores seleccionados, por ejemplo, el par boro-silicio, sobre el soporte que tiene forma o no, preferiblemente calcinado. Para ello, se prepara una solución acuosa de al menos una sal de boro, como el baborato de amonio o el pentaborato de amonio, en un medio alcalino y en presencia de peróxido de hidrógeno, y se lleva a cabo una llamada impregnación seca en la que el volumen de poros del soporte se llena con la solución que contiene, por ejemplo, boro. En el caso en el que, por ejemplo, también se deposita silicio, por ejemplo, se utiliza una solución de un compuesto de silicio de tipo silicona o una emulsión de aceite de silicona.

30 El o los promotores de los elementos elegidos en el grupo formado por silicio, boro y fósforo pueden introducirse ventajosamente mediante una o más operaciones de impregnación con una solución en exceso sobre el precursor calcinado.

35 La fuente de boro puede ser ventajosamente ácido bórico, preferiblemente ácido H ortobórico H_3BO_3 , baborato o pentaborato de amonio, óxido de boro, ésteres bóricos. El boro se puede introducir, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido bórico, peróxido de hidrógeno y un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno, como amoniaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, compuestos de la familia de la piridina y quinolinas y compuestos de la familia del pirrol. El boro se puede introducir, por ejemplo, mediante una solución de ácido bórico en una mezcla de agua/alcohol.

40 La fuente de fósforo preferida es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 pero sus sales y ésteres como los fosfatos de amonio también son adecuados. El fósforo se puede introducir, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido fosfórico y un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno, como amoniaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, compuestos de la familia de la piridina y quinoleínas y compuestos de la familia del pirrol.

45 Se pueden emplear ventajosamente muchas fuentes de silicio. Por lo tanto, es posible utilizar ortosilicato de etilo $Si(OEt)_4$, siloxanos, polisiloxanos, siliconas, emulsiones de silicona, silicatos de haluro tales como fluorosilicato de amonio $(NH_4)_2SiF_6$ o el fluorosilicato de sodio Na_2SiF_6 . El ácido silicomolibdico y sus sales, el ácido silicotúngstico y sus sales también se pueden emplear ventajosamente. El silicio se puede añadir ventajosamente, por ejemplo, por impregnación de silicato de etilo en solución en una mezcla de agua/alcohol. El silicio se puede añadir, por ejemplo, impregnando un compuesto de silicio de tipo silicona o ácido silícico suspendido en agua.

50 Los metales nobles del grupo VIII del catalizador de la presente invención pueden estar presentes ventajosamente en su totalidad o en parte en forma metálica y/u óxido.

55 Las fuentes de elementos nobles del grupo VIII que pueden usarse ventajosamente son bien conocidas por los expertos en la materia. Para metales nobles se utilizan haluros, por ejemplo cloruros, nitratos, ácidos tales como ácido cloroplatínico, hidróxidos, oxiclururos tales como oxiclورو amoniaco de rutenio. También es ventajoso usar complejos catiónicos tales como sales de amonio.

60 Los catalizadores así obtenidos se conforman en forma de granos de diferentes formas y tamaños. Generalmente se usan en forma de extrusiones cilíndricas o multilobuladas, como bilobadas, trilobuladas, de lóbulos rectos o retorcidas, pero opcionalmente se pueden fabricar y usar en forma de polvos triturados, comprimidos, anillos, bolas,

ruedas. Preferiblemente, los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención están en forma de esferas o extruidos. Sin embargo, es ventajoso que el catalizador esté en forma de extruidos con un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o no), cilíndricas torcidas, multilobuladas (2, 3, 4 o 5 lóbulos, por ejemplo), anulares. La forma cilíndrica se usa ventajosamente de una manera preferida, pero puede usarse ventajosamente cualquier otra forma.

El catalizador conformado de acuerdo con la invención, ventajosamente, tiene generalmente una resistencia al aplastamiento de al menos 70 N/cm y preferiblemente mayor o igual a 100 N/cm.

En el caso de que el catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenda al menos un metal noble, el metal noble contenido en dicho catalizador debe reducirse. La reducción del metal se lleva a cabo ventajosamente por tratamiento en hidrógeno a una temperatura de entre 150 °C y 650 °C y una presión total comprendida entre 0,1 y 25 MPa. Por ejemplo, una reducción consiste en una etapa de dos horas a 150 °C y luego un aumento de temperatura de hasta 450 °C a una velocidad de 1 °C/min, seguida de una etapa de dos horas a 450 °C; durante toda esta etapa de reducción, el caudal de hidrógeno es 1000 m³ normales de hidrógeno por m³ de catalizador y la presión total se mantuvieron constantes a 0,1 MPa. Se puede considerar ventajosamente cualquier método de reducción *ex situ*. En el caso de que el catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenda al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, los metales se usan preferiblemente en su forma sulfurada. La sulfuración del catalizador se puede llevar a cabo *in situ* o *ex situ* por cualquier método conocido por los expertos en la materia.

Procedimiento de conversión

La materia prima parafínica constituida por hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre 9 y 25 y producida a partir de recursos renovables, se pone en contacto, en presencia de hidrógeno con dicho catalizador, a temperaturas y presiones operativas ventajosamente para lograr una conversión y preferiblemente una hidroisomerización para obtener las propiedades de frío referidas.

De acuerdo con la invención, dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de entre 150 y 500 °C, a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial de entre 0,1 y 10 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima, de modo que la relación hidrógeno/materia prima esté entre 70 y 2000 Nm³/m³ de materia prima

Preferiblemente, dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 150 °C y 450 °C, y muy preferiblemente entre 200 y 450 °C, a una presión de entre 0,2 y 15 MPa, preferiblemente entre 0 y 5 y 10 MPa y muy preferiblemente entre 1 y 9 MPa a una velocidad espacial por hora, ventajosamente entre 0,2 y 7 h⁻¹ y preferiblemente entre 0,5 y 5 h⁻¹, y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima de tal manera que la relación hidrógeno/materia prima esté entre 100 y 1500 m³ normales de hidrógeno por m³ de materia prima y preferiblemente entre 150 y 1500 m³ normales de hidrógeno por m³ de materia prima.

Preferiblemente, el efluente resultante del procedimiento de conversión de acuerdo con la invención se somete al menos en parte, y preferiblemente en su totalidad, a una o más separaciones para recuperar un corte que hierve a una temperatura entre 150 y 370 °C. El propósito de este paso es separar los gases del líquido y, en particular, recuperar los gases ricos en hidrógeno que también pueden contener componentes ligeros, como el corte C₁-C₄ y al menos un corte en ebullición a una temperatura comprendida entre 150 y 370 °C correspondiente a una base de gasóleo y/o una base de queroseno y preferiblemente una base de queroseno.

Ejemplos

Ejemplo 1 : Preparación de un catalizador de hidroisomerización C1 (no conforme) Pt-ZSM-48

El catalizador C1 es un catalizador que contiene metal noble, platino y zeolita ZSM-48. La zeolita ZSM-48 se sintetiza de acuerdo con el protocolo descrito en *Studies in Surface Science and Catalysis*, 33 (1987), página 22.

La zeolita sintética bruta se somete a continuación a calcinación en un horno de mufla a 200 °C durante dos horas (aumento en rampa de la temperatura de 2 °C/min) y luego a 550 °C durante doce horas (aumento en rampa de la temperatura) de 1 °C/min). Para obtener la zeolita en su forma de amonio, la zeolita calcinada se intercambia con una solución de nitrato de amonio acuoso 10 M (10 ml de solución por gramo de sólido) con agitación y bajo reflujo durante 4 horas. El sólido luego se enjuaga con agua destilada y se recupera por centrifugación y se seca en una capa delgada en un horno durante la noche. La operación de cambio, aclarado y secado se realiza tres veces. Para obtener la zeolita en su forma ácida (H⁺), el polvo se calcina posteriormente en un lecho transversal bajo un flujo de aire seco fijado a 2 litros normales por hora y por gramo de sólido en etapas sucesivas de temperatura de 150 °C durante una hora, 250 °C durante una hora, 350 °C durante una hora y finalmente 550 °C durante cuatro horas. La zeolita obtenida tiene una relación atómica Si/Al (determinada por fluorescencia de rayos X) de 51 y un contenido de sodio medido por absorción atómica de 0,013 % en peso.

El depósito de platino sobre el polvo se lleva a cabo mediante impregnación en seco con una solución acuosa del complejo Keller Pt (NH₃)₄Cl₂. Después de secar en un horno durante la noche a 110 °C, la zeolita se impregna hasta sequedad con la solución acuosa de Pt(NH₃)₄Cl₂, se deja madurar en un madurador durante generalmente 24 horas a temperatura ambiente y luego se deja calcinar en lecho transversal con un caudal de aire seco fijado a 2 litros normales por hora y por gramo de sólido a niveles de temperatura sucesivos de 150 °C durante una hora, 250 °C durante una hora, 350 °C durante una hora y finalmente 520 °C durante dos horas. El contenido en peso de platino medido por FX en el catalizador después de la calcinación es de 0,7 % en peso.

Finalmente, el catalizador C1 se moldea peletizando el polvo en una prensa hidráulica y luego moliendo y tamizando los gránulos obtenidos para recuperar un polvo con un tamaño de partícula de entre 355 y 500 micrómetros.

Ejemplo 2 : Preparación del catalizador de hidroisomerización C2 (no conforme) Pt-Nu-10

El catalizador C2 es un catalizador que contiene un metal noble, platino y una zeolita Nu-10. La zeolita Nu-10 se sintetiza de acuerdo con el protocolo descrito en el Ejemplo 1 de la patente EP0077624B1 partiendo de una mezcla de reacción que tiene la siguiente composición molar:
60 SiO₂; 0,8 Al₂O₃; 8,7 K₂O; 18 DAH; 2470 H₂O
en la que DAH es 1,6 diamino hexano.

La zeolita sintética cruda se somete posteriormente a calcinación en un horno de mufla a 200 °C durante dos horas (aumento en rampa de temperatura de 2 °C/min) y luego a 550 °C durante doce horas (aumento en rampa de temperatura de 1 °C/min). Para obtener la zeolita en su forma de amonio, la zeolita calcinada se intercambia con una solución de nitrato de amonio acuoso 10 M (10 ml de solución por gramo de sólido) con agitación y bajo reflujo durante 4 horas. El sólido después se enjuaga con agua destilada y se recupera por centrifugación y se seca en una capa delgada en un horno durante la noche. La operación de cambio, aclarado y secado se realiza tres veces. Para obtener la zeolita en su forma ácida (H⁺), el polvo se calcina posteriormente en un lecho transversal bajo un flujo de aire seco fijado a 2 litros normales por hora y por gramo de sólido en etapas sucesivas de temperatura de 150 °C durante una hora, 250 °C durante una hora, 350 °C durante una hora y finalmente 550 °C durante cuatro horas. La zeolita obtenida tiene una relación atómica Si/Al (determinada por fluorescencia de rayos X) de 31 y un contenido de potasio medido por absorción atómica de 0,042 % en peso.

El depósito de platino sobre el polvo se lleva a cabo mediante impregnación en seco con una solución acuosa del complejo Keller Pt (NH₃)₄Cl₂. Después de secar en un horno durante la noche a 110 °C, la zeolita se impregna hasta sequedad con la solución acuosa de Pt(NH₃)₄Cl₂, se deja madurar en un madurador durante generalmente 24 horas a temperatura ambiente y luego se calcina en un lecho transversal a una velocidad de flujo de aire seco (fijada a 2 litros normales por hora y por gramo de sólido) en etapas sucesivas de temperatura de 150 °C durante una hora, 250 °C durante una hora, 350 °C durante una hora y finalmente 520 °C durante dos horas. El contenido en peso de platino medido por FX en el catalizador después de la calcinación es de 0,4 % en peso.

Finalmente, el catalizador C2 se moldea peletizando el polvo en una prensa hidráulica y luego moliendo y tamizando los gránulos obtenidos para recuperar un polvo con un tamaño de partícula de entre 355 y 500 micrómetros.

Ejemplo 3: Preparación del catalizador de hidroisomerización C3 (conforme) Pt-Nu-10/ZSM-48

El catalizador C3 es un catalizador que contiene metales nobles, platino, zeolita Nu-10 y zeolita ZSM-48. Este catalizador se prepara por mezcla en el molino de bolas del catalizador C1 y catalizador C2. Después de mezclar en un molino de bolas, la mezcla obtenida se conforma mediante la granulación en una prensa hidráulica y después molido y tamizado de los gránulos obtenidos para recuperar un polvo con un tamaño de partícula de entre 355 y 500 micrones. Las cantidades de catalizador C1 y catalizador C2 se ajustaron para obtener un catalizador C3 de composición global: 0,61 % en peso de Pt/29,87 % en peso de Nu-10/69,47 % en peso de ZSM-48.

Ejemplo 4: Hidroisomerización de n-hexadecano

Una materia prima parafínica sintética compuesta de 80 % en peso de n-heptano (Carlo Erba, 99 % en peso) y 20 % en peso de n-hexadecano (Haltermann, 99 % en peso) se hidroisomeriza en los diversos catalizadores de hidroisomerización en lecho transversal en una unidad de prueba de alto rendimiento, según el protocolo descrito en la literatura (F. Marques Mota et al., Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem, 2012, 57 (1), 145). Se ha verificado que el disolvente de n-heptano no se convierte en las condiciones operativas de la prueba con los catalizadores C1, C2 y C3. El efluente de hidrocarburo hidroisomerizado se analiza mediante un sistema de cromatografía en línea instalado en la unidad. Los rendimientos catalíticos de los catalizadores se evalúan a partir de los resultados de la cromatografía. Antes de la prueba catalítica, cada catalizador experimenta una etapa de reducción bajo flujo de hidrógeno en las siguientes condiciones operativas:

- presión total: 0,1 MPa
- caudal de hidrógeno: 2000 litros normales por hora y por litro de catalizador
- aumento de la temperatura ambiente a 450 °C a 5 °C/minuto

- una hora a 450 °C,

Después de la etapa de reducción, la presión y la temperatura se ajustan a los valores deseados y se inyecta la materia prima. Las condiciones operativas para la reacción de hidroisomerización de n-hexadecano son las siguientes:

- presión total: 0,5 MPa
- VVH (volumen de materia prima/volumen de catalizador/hora): 11 h⁻¹,
- relación hidrógeno/materia prima: 1800 litros normales/litro,
- temperatura: variable

Para cada catalizador, se utilizan diferentes temperaturas de prueba para variar el nivel de conversión de n-hexadecano. Para el catalizador C1, la temperatura varía entre 240 y 310 °C, para el catalizador C2 la temperatura varía entre 220 y 310 °C y para el catalizador C3 la temperatura varía entre 230 y 320 °C. La Figura 1 muestra la evolución de la temperatura en función de la conversión de los tres catalizadores. Como se esperaba, el catalizador C3 tiene una actividad intermedia entre la del catalizador C1 y la del catalizador C2.

La Figura 2 muestra la evolución del rendimiento global de la isomerización (isómeros monorramificados y multirramificados) en función de la conversión de n-hexadecano para los tres catalizadores. El catalizador C2 a base de zeolita Nu-10 permite obtener mayores rendimientos de isomerización que el catalizador C1 a base de ZSM-48 para conversiones superiores al 60 %. El catalizador C3 a base de zeolita Nu-10 y ZSM-48 presenta un comportamiento similar al del catalizador C2.

La Figura 3 muestra la evolución del rendimiento de isómeros multirramificados en función de la conversión de n-hexadecano para los tres catalizadores. Hasta un 97 % de conversión, el catalizador C1 a base de ZSM-48 permite obtener mayores rendimientos de isómeros multirramificados que el catalizador C2 a base de zeolita Nu-10. Sorprendentemente, el catalizador C3 no muestra un comportamiento intermedio entre C1 y C2, pero permite obtener los rendimientos más altos de isómeros multirramificados para conversiones de entre 95 y 99,5 %.

Por lo tanto, el catalizador C3 permite, por un lado, obtener rendimientos de isomerización comparables a los obtenidos con el catalizador C2 y superiores a los obtenidos con el catalizador C1 para conversiones superiores al 60 % y, por otro lado, obtener los mayores rendimientos de isómeros multirramificados para conversiones entre 95 y 99,5 %. Por lo tanto, la Tabla 1 informa sobre los rendimientos de los catalizadores C1, C2 y C3 para los rendimientos máximos de isómeros multirramificados (Rendimiento_{máx} iso-C16 multirramificados en la Tabla 1) obtenidos con cada uno de los catalizadores. En comparación con C1 y C2, C3 logra un rendimiento máximo de isómeros multirramificados de 7 y 8 puntos, respectivamente.

En comparación con C1 y C2, C3 permite obtener un rendimiento global de isomerización (Rendimiento de iso-C₁₆ en la Tabla 1) mayor de respectivamente 15 y 3 puntos.

Además, el uso del catalizador de acuerdo con la invención C3 permite obtener un rendimiento de craqueo más bajo (rendimiento de craqueo en la Tabla 1) que los catalizadores C1 y C2, lo que permite limitar la producción de productos craqueados ligeros.

Tabla 1: Rendimientos de los catalizadores C1, C2 y C3 para los rendimientos máximos de isómeros multirramificados obtenidos con cada uno de los catalizadores.

| | C1 | C2 | C3 |
|--|----|----|----|
| Rendimiento _{máx} iso-C16 multirramificados (%) | 34 | 33 | 41 |
| Rendimiento iso-C16 (%) | 49 | 61 | 64 |
| Rendimiento de craqueo (%) | 48 | 37 | 34 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de conversión de una materia prima parafínica constituida por hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 9 y 25, produciéndose dicha materia prima parafínica a partir de recursos renovables, con exclusión de las materias primas parafínicas obtenidas por un procedimiento que comprende una etapa de mejora mediante el método de Fischer-Tropsch, en el que dicho procedimiento emplea un catalizador que comprende al menos un metal hidro-deshidrogenante seleccionado del grupo formado por metales del grupo VIB y del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, utilizados solos o como mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Nu-10 y al menos una zeolita ZSM-48, operando dicho procedimiento a una temperatura comprendida entre 150 °C y 500 °C, a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 15 MPa, a una velocidad espacial por hora comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima, de modo que la relación hidrógeno/materia prima está comprendida entre 70 y 2000 Nm³/m³ de materia prima.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha materia prima parafínica está constituida por hidrocarburos que tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 10 y 22.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha materia prima parafínica se produce a partir de recursos renovables seleccionados de aceites vegetales, aceites de algas o algas, aceites de pescado y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas materias primas.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de hidroisomerización.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los elementos del grupo VIII se seleccionan de cobalto, níquel, platino y paladio, utilizados solos o en una mezcla.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el contenido de metal noble de dicho catalizador está comprendido entre 0,01 % y 5 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los elementos del grupo VIB se seleccionan de tungsteno y molibdeno, utilizados solos o en una mezcla.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 y 7, en el que el contenido de metal del grupo VIB está comprendido entre 5 % y 40 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador y el contenido de metal no noble del grupo VIII está comprendido entre 0,5 % y 10 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador contiene un aglutinante, seleccionándose dicho aglutinante del grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro y zirconia, utilizado solo o en una mezcla.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho catalizador comprende de 5 a 98 % en peso de aglutinante con respecto a la masa total de dicho catalizador.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, en el que dicho catalizador comprende un contenido total de zeolita Nu-10 y zeolita ZSM-48 comprendido entre 1,5 % y 94,5 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador, siendo el contenido en peso de la zeolita Nu-10 menor que el contenido en peso de la sílice-alúmina.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador no contiene ningún aglutinante.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho catalizador comprende un contenido total de zeolita Nu-10 y zeolita ZSM-48 de al menos 50 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 °C y 450 °C, a una presión comprendida entre 0,2 y 15 MPa, a una velocidad espacial por hora comprendida entre 0,2 y 7 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con la materia prima, de modo que la relación hidrógeno/materia prima está comprendida entre 100 y 1500 m³ normales de hidrógeno por m³ de materia prima.

Figura 1

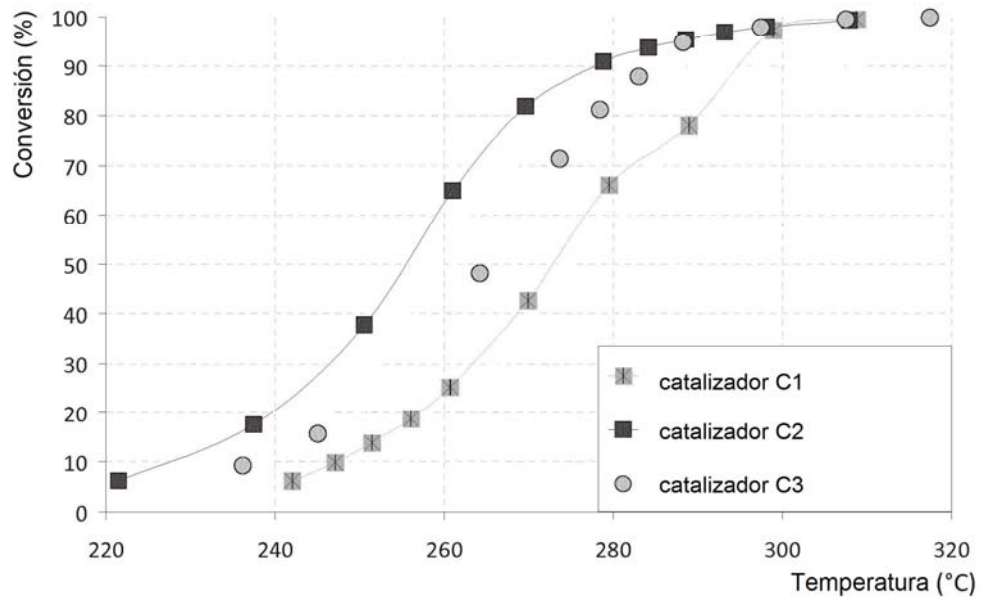


Figura 1: evolución de la conversión en n-hexadecano en función de la temperatura para los catalizadores C1, C2 y C3

Figura 2

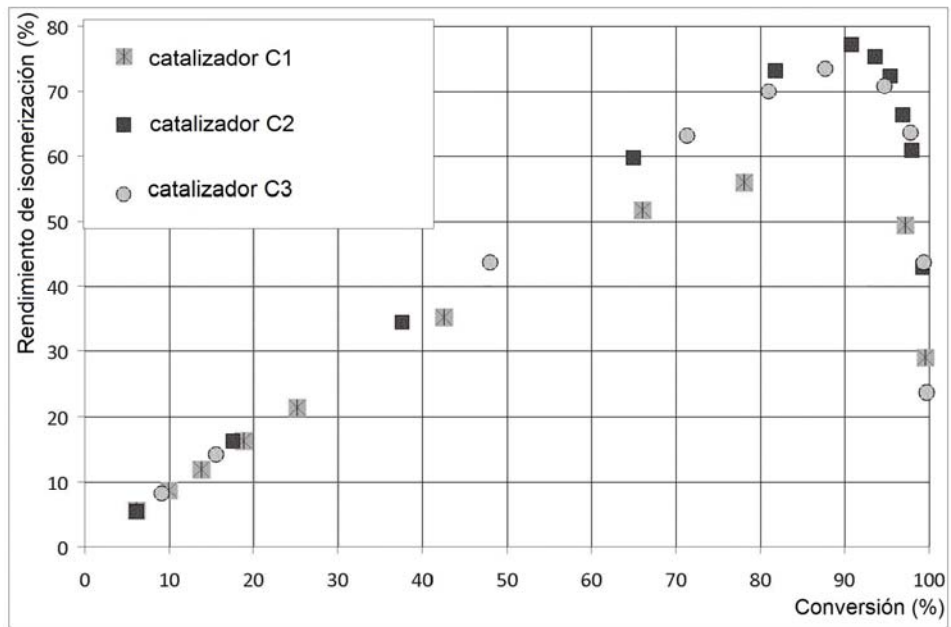


Figura 2: evolución del rendimiento global de isomerización en función de la conversión en n-hexadecano para los catalizadores C1, C2 y C3.

Figura 3

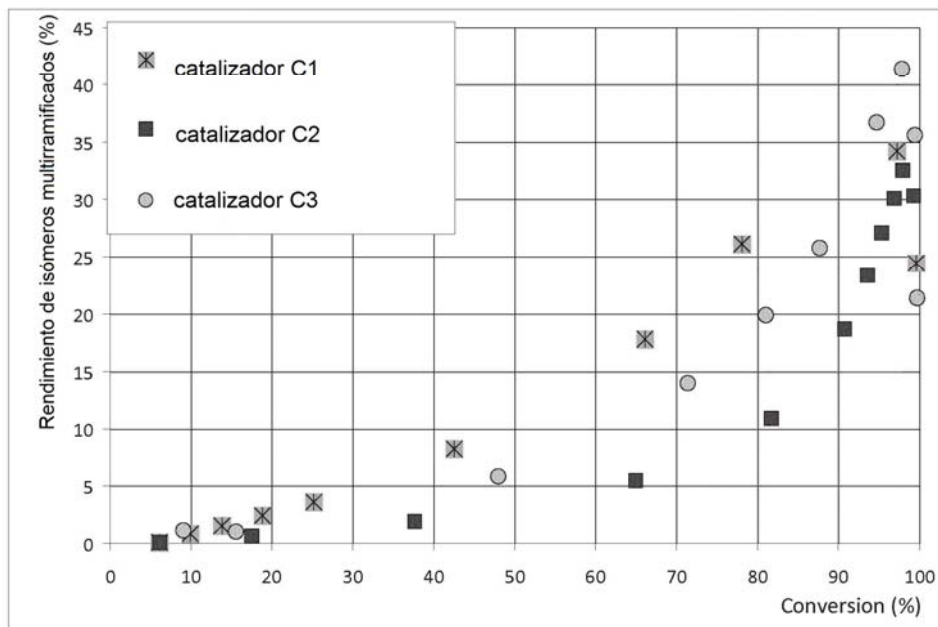


Figura 3: evolución del rendimiento de isómeros multiramificados en función de la conversión en n-hexadecano para los catalizadores C1, C2 y C3.