

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 600**

51 Int. Cl.:

C10G 73/38 (2006.01)

C07C 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2002 PCT/US2002/12672**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2002 WO02088279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2002 E 02741675 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 1390449**

54 Título: **Proceso para el desparafinado por isomerización de corrientes de hidrocarburos**

30 Prioridad:

26.04.2001 US 843125

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

23.07.2019

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)
1545 Route 22 East P.O. Box 900
Annandale, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**DEGNAN, THOMAS, F. y
ANGEVINE, PHILIP, J.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 600 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 el desparafinado por isomerización de corrientes de hidrocarburos

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a la hidroisomerización y al desparafinado de corrientes de hidrocarburos. En particular, la presente invención se refiere a una combinación de catalizadores que proporciona un alto rendimiento de destilado con una fluidez mejorada, concretamente un punto de fluencia y un punto de enturbiamiento reducidos.

10 La mayoría de las materias primas de aceite lubricante tienen que desparafinarse con el fin de fabricar productos acabados que sigan siendo fluidos hasta la temperatura más baja de uso. El desparafinado es el proceso de separación o conversión de hidrocarburos que se solidifican fácilmente (por ejemplo, ceras) en fracciones de petróleo. Se conocen procesos para el desparafinado de destilados de petróleo desde hace mucho tiempo. Tal como se usa en el presente documento, desparafinado significa una reducción en al menos algo del contenido en parafina normal de la alimentación. La reducción puede llevarse a cabo mediante la isomerización de n-parafinas y/o craqueo o hidrocrqueo.

20 Se requiere el desparafinado cuando deben usarse aceites altamente parafínicos en productos que es necesario que fluyan a bajas temperaturas, es decir, aceites lubricantes, aceite de calefacción, combustible diésel y combustible de avión. Estos aceites contienen parafinas de cadena lineal y ramificadas ligeramente de alto peso molecular que provocan que los aceites tengan altos puntos de fluencia y puntos de enturbiamiento y, para combustibles de avión, altos puntos de congelación. Con el fin de obtener puntos de fluencia adecuadamente bajos, estas ceras tienen que eliminarse o convertirse total o parcialmente. En el pasado se han usado diversas técnicas de eliminación de disolventes, tal como desparafinado por MEK (disolvente de metiletilcetona-tolueno), que utiliza dilución en disolvente, seguido de refrigeración para cristalizar la cera, y filtración.

30 La disminución en la demanda de ceras de petróleo como tal, junto con la demanda aumentada de gasolina y combustibles de destilado, ha hecho deseable encontrar procesos que no solo eliminen los componentes cerosos, sino que conviertan también estos componentes en otros materiales de mayor valor. Los procesos de desparafinado catalítico consiguen este extremo mediante cualquiera de dos métodos o una combinación de los mismos. El primer método requiere el craqueo selectivo de las n-parafinas de cadena más larga, para producir productos de menor peso molecular que puedan eliminarse mediante destilación. Se describen procesos de ese tipo, por ejemplo, en *The Oil and Gas Journal*, 6 de enero de 1975, páginas 69 a 73 y la patente estadounidense n.º 3.668.113. El segundo método requiere la isomerización de parafinas de cadena lineal y parafinas de cadena sustancialmente lineal para dar especies más ramificadas. Procesos de este tipo se describen en la patente estadounidense n.º 4.419.220 y la patente estadounidense n.º 4.501.926.

40 Hasta la fecha, se han desarrollado varios métodos para el desparafinado de alimentaciones de hidrocarburos. Muchos procesos de desparafinado que se usan actualmente reducen el punto de fluencia y de enturbiamiento de una corriente de hidrocarburos hasta niveles aceptables a costa de producir más que una cantidad deseable de nafta y gas ligero. Un proceso de desparafinado de combustible económico ideal reduciría el punto de fluencia de la alimentación hasta niveles aceptables, al tiempo que maximizaría los rendimientos de combustible diésel y aceite de calefacción y minimizaría los rendimientos de nafta y gas ligero. Los procesos de desparafinado previos han utilizado catalizadores de hidrodesparafinado de zeolita que incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50, mordenita, SAPO-11 y zeolita beta.

50 Con el fin de obtener la selectividad deseada, muchos procesos conocidos previamente han usado un catalizador de zeolita que tiene un tamaño de poro que admite las n-parafinas de cadena lineal, ya sea solas o con parafinas de cadena solo ligeramente ramificada, pero que excluye materiales más altamente ramificados, compuestos cicloalifáticos y compuestos aromáticos. Se han propuesto zeolitas tales como ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-38 para este propósito en procesos de desparafinado y su uso se describe en las patentes estadounidenses n.ºs 3.894.938; 4.176.050; 4.181.598; 4.222.855; 4.229.282; y 4.247.388. Un proceso de desparafinado que emplea ofretita sintética se describe en la patente estadounidense n.º 4.259.174. Un proceso de hidrocrqueo que emplea zeolita beta como componente ácido se describe en la patente estadounidense n.º 3.923.641.

60 La tecnología de desparafinado por isomerización ("IDW") se emplea actualmente para reducir los puntos de fluencia y de enturbiamiento de fueloils y gasóleos de destilado hasta niveles aceptables, al tiempo que minimiza la cantidad de nafta y gas ligero. Este objetivo se obtiene a través de una serie de mecanismos. El resultado final ideal es que el catalizador de zeolita isomericé selectivamente las parafinas en presencia de compuestos aromáticos. Sin embargo, el IDW a base de zeolita también implica algunas reacciones de conversión, dando como resultado de ese modo rendimientos significativos de nafta y gases C₄-.

65 Un proceso de desparafinado mejorado se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.419.220 concedida a La Pierre *et al.*, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en el presente documento mediante referencia. Esta

patente da a conocer que hidrocarburos tales como fueloils y gasóleos de destilado pueden desparafinarse principalmente mediante la isomerización de los componentes cerosos sobre un catalizador de zeolita beta. El proceso puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de hidrógeno añadido, aunque se prefiere el funcionamiento con hidrógeno. Este proceso puede usarse para una variedad de materias primas incluyen gasóleos ligeros, tanto
5 sin procesar como hidrotratados, gasóleos de vacío y fueloils de destilado obtenidos mediante craqueo catalítico fluido (FCC).

Aunque el desparafinado catalítico (ya sea desparafinado selectivo por forma o desparafinado por isomerización) es un proceso efectivo, tiene algunas limitaciones. Un proceso de desparafinado catalítico elimina la cera, pero no
10 cambia el punto final del producto en gran medida. El problema es lo más grave cuando se usa una catalizador de zeolita selectivo por forma, tal como ZSM-5, que craquea selectivamente las parafinas de cadena ligeramente ramificada y normal, pero deja la mayoría de los demás componentes inalterados. Por tanto, las alimentaciones a la mayoría de los procesos de desparafinado catalítico selectivos por forma se seleccionan basándose en el producto deseado debido a que el punto final del producto fija habitualmente el punto final de la alimentación. Esto limita las
15 materias primas disponibles, dado que estos procesos de desparafinado pueden usarse para desparafinar materias primas más pesadas, pero las materias primas más pesadas no pueden producir productos ligeros.

La patente estadounidense n.º 4.446.007 concedida a Smith, que se incorpora al presente documento mediante referencia, da a conocer un proceso para producir un subproducto de gasolina de octanaje relativamente alto del
20 craqueo de parafinas normales aumentando la temperatura de hidrodesparafinado hasta al menos 360°C en el plazo de aproximadamente siete días desde el arranque. Este enfoque mejora la economía del proceso de desparafinado convirtiendo los subproductos ligeros (la fracción de gasolina) en más valiosos, pero no aborda el problema del punto final. En consecuencia, Smith no aprovecha completamente la capacidad del proceso para tolerar alimentaciones más pesadas.

Otros procesos de desparafinado reducen el punto de fluencia y el punto de enturbiamiento de alimentaciones cerosas a través del uso de catalizadores que isomerizan parafinas en presencia de compuestos aromáticos. Estos
25 procesos funcionan normalmente a temperaturas y presiones relativamente altas, lo que da como resultado un craqueo extensivo y de ese modo degrada productos útiles para dar gases ligeros menos valiosos.

El documento US 4.767.522 da a conocer un proceso de desparafinado de destilado con zeolitas mixtas.

El documento US 4.575.416 da a conocer el hidrodesparafinado con catalizadores de zeolita mixtos.

El documento US 5.084.159 da a conocer un proceso y un catalizador para el desparafinado de petróleo de esquisto.

A la luz de las desventajas de los procesos convencionales para mejorar el rendimiento de destilado, existe una
40 necesidad de un nuevo proceso que proporcione un alto rendimiento de destilado con un punto de fluencia y un punto de enturbiamiento reducidos.

Sumario de la invención

Según la presente invención, se proporciona un proceso según cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención proporciona un proceso para el desparafinado por isomerización de una alimentación de
45 hidrocarburos según la reivindicación 1. El proceso incluye poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con un catalizador que contiene un tamiz molecular cristalino de poro grande que tiene un índice de restricción de menos de 2, un valor alfa de menos de 100 y un tamaño de cristal último de menos de 1 micra y un catalizador que contiene
50 un tamiz molecular cristalino de poro intermedio que tiene un índice de restricción de más de 2, un valor alfa de menos de 100, un tamaño de cristal último de menos de 1 micra y una estructura de poros unidimensional o una bidimensional no intersecante; en condiciones de hidroprocesamiento para producir un producto desparafinado que tiene una fluidez mejorada. El proceso se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno superatmosférica.

La alimentación de hidrocarburos contiene componentes cerosos que tienen un punto de enturbiamiento de más de
55 aproximadamente 0°C, un punto de ebullición final según la norma ASTM D2887 que supera los 275°C y un punto de fluencia de más de 5°C. Preferiblemente, el punto de fluencia de la materia prima se reduce en al menos 5°C.

El tamiz molecular cristalino de poro grande se selecciona del grupo que consiste en zeolita beta y USY y mezclas
60 de las mismas. Más preferiblemente, el tamiz molecular cristalino de poro grande es zeolita beta.

El tamiz molecular cristalino de poro intermedio se selecciona del grupo que consiste en ZSM-23, ZSM-48 y SAPO-
11.

Preferiblemente, la fluidez mejorada se manifiesta en un producto que tiene un punto de fluencia y un punto de enturbiamiento reducidos en relación con la alimentación. Preferiblemente, el punto de fluencia de la materia prima se reduce en al menos 5°C.

- 5 En una realización de la invención, la alimentación de hidrocarburos se somete a hidrotratamiento catalítico antes de entrar en contacto con el sistema de catalizadores de la invención.

10 Los catalizadores de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro grande y tamiz molecular cristalino de poro intermedio se apilan en una configuración estratificada, o están contenidos en reactores independientes.

15 Preferiblemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo con una razón de tamiz molecular cristalino de poro grande con respecto a tamiz molecular cristalino de poro intermedio de desde aproximadamente 5:95 en peso hasta aproximadamente 95:5 en peso.

El proceso inventivo puede llevarse a cabo en un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de gas-líquido de flujo de corriente paralela, un reactor de gas-líquido de flujo a contracorriente, un reactor de dos fases secuenciales y un sistema de múltiples reactores.

- 20 El rendimiento de destilado global del proceso inventivo es preferiblemente mayor de aproximadamente el 30% en peso.

25 El proceso inventivo se lleva a cabo en condiciones de hidroprocesamiento que incluyen una temperatura de desde 200°C hasta 485°C, de una presión parcial de hidrógeno de desde 1375 kPa hasta 21.000 kPa, una tasa de circulación de hidrógeno de desde 17,8 hasta 1780 m³/m³ (de 100 a 10.000 scf H₂/BBL), y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de desde 0,1 hasta 20 hr⁻¹ basada en el volumen total de catalizador.

30 El tamiz molecular cristalino de poro grande y/o el tamiz molecular cristalino de poro intermedio se combinan con un metal del grupo VIII seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Co, Fe, Ni y Os, o una combinación de estos metales. Los metales preferidos incluyen Pt, Pd o una combinación de Pt-Pd.

La alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con los catalizadores en un orden que empieza con el tamiz molecular cristalino de poro grande seguido del tamiz molecular cristalino de poro intermedio.

- 35 Se prefiere que el tamiz molecular cristalino de poro grande y/o el tamiz molecular cristalino de poro intermedio se combinen con un material aglutinante seleccionado del grupo que consiste en arcilla, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia. En una realización preferida, el material aglutinante es alúmina.

- 40 Preferiblemente, el tamiz molecular cristalino de poro grande y/o el tamiz molecular cristalino de poro intermedio se combina(n) con Pt, Pd o una combinación de Pt-Pd y un aglutinante de alúmina.

45 Las ventajas de la presente invención son que al mismo punto de fluencia de producto pueden producirse más productos de intervalo de destilado que los esperados poniendo en contacto una alimentación de hidrocarburos con una combinación del tamiz molecular cristalino de poro grande y el tamiz molecular cristalino de poro intermedio que usando estos dos tamices moleculares por separado. Una mejora adicional en el rendimiento de destilado que la esperada puede implementarse poniendo en contacto la alimentación secuencialmente, en primer lugar con el tamiz molecular de poro grande seguido del tamiz de poro intermedio.

- 50 Objetos adicionales, ventajas y características novedosas de la invención se expondrán en parte en la descripción y los ejemplos que siguen, y en parte resultarán evidentes para los expertos en la técnica tras examinar lo siguiente, o puede aprenderse mediante la puesta en práctica de la invención. Lo objetos y desventajas de la invención pueden implementarse y alcanzarse por medio de los instrumentos y las combinaciones señaladas particularmente en las reivindicaciones adjuntas.

55 Descripción detallada de la invención

60 En la presente invención, las corrientes de hidrocarburos pesados se procesan usando un sistema de catalizadores que contiene un catalizador de isomerización de tamaño de poro grande que contiene zeolita beta o USY, y un catalizador de isomerización de tamaño de poro más pequeño, que contiene ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11. El término "sistema de catalizadores" se refiere a un(os) catalizador(es) desparafinado por isomerización que contiene(n) una combinación del tamiz molecular cristalino de poro grande y el tamiz molecular cristalino de poro intermedio. La combinación está en forma de catalizadores independientes, uno que contiene el tamiz de poro grande y uno que contiene el tamiz de poro intermedio, que están en una configuración apilada o estratificada, en la que los diferentes tamices se ponen en contacto secuencialmente; o en una configuración de múltiples reactores, en la que los tamices están contenidos en reactores independientes y se ponen en contacto secuencialmente.

La corriente de alimentación se procesa en serie, entrando en contacto en primer lugar con el catalizador de tamaño de poro mayor, seguido de entrando en contacto con el catalizador de tamaño de poro menor. Una configuración para procesar la corriente de alimentación en serie es apilar los dos lechos de catalizador con el lecho que contiene el tamiz molecular de poros mayores encima del lecho que contiene el tamiz molecular de poro intermedio. La configuración más preferida es colocar los dos catalizadores de tamiz molecular diferentes en dos reactores diferentes de modo que las temperaturas de funcionamiento puedan controlarse independientemente. El patrón de flujo sería entonces secuencial, con el aceite fluyendo en primer lugar a través del catalizador de tamiz molecular de poros mayores y entonces a través del catalizador de poro intermedio. Esto maximiza los rendimientos de destilado (el rendimiento de destilado es esa parte del producto que experimenta ebullición a entre 300°F y 750°F (145-400°C)), al tiempo que se produce un combustible de calidad con un punto de fluencia y un punto de enturbiamiento aceptables. Los catalizadores de desparafinado por isomerización reducen el punto de fluencia de un combustible a una conversión menor dando como resultado más de los productos de destilado deseables, al tiempo que producen menos gases ligeros y nafta no deseados. La combinación secuencial de catalizadores usada en la presente invención, particularmente zeolita beta seguida de ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11, produce rendimientos de destilado que son significativamente mayores que los rendimientos producidos usando cualquiera de estas zeolitas solas o en una mezcla no secuencial de las mismas.

Tal como se usa a la hora de describir la presente invención, el punto de enturbiamiento de un aceite es la temperatura a la que la cera de parafina u otras sustancias sólidas empiezan a cristalizar o separarse de la disolución, confiriendo un aspecto turbio al aceite cuando el aceite se refrigera en las condiciones prescritas. Las condiciones para medir el punto de enturbiamiento se describen en la norma ASTM D-2500. El punto de fluencia de un aceite es la temperatura más baja a la que el aceite se verterá o fluirá cuando esté refrigerado sin perturbación en condiciones definidas. Las condiciones para medir el punto de fluencia se describen en la norma ASTM D-97.

El proceso de la presente invención desparafina corrientes de hidrocarburos, tales como colas hidrocraqueadas, combustibles diésel y gasóleos de vacío hidrotratados. Este proceso funciona poniendo en contacto la corriente de alimentación de hidrocarburos con un tamiz molecular cristalino de poro grande que tiene un índice de restricción de menos de 2, un valor alfa de menos de 100 y un tamaño de cristal último de menos de 1 micra, y con un tamiz molecular cristalino de poro intermedio que tiene un índice de restricción de más de 2, un valor alfa de menos de 100, un tamaño de cristal último de menos de 1 micra y que tiene una estructura de poros unidimensional o una bidimensional no intersecante. En una realización preferida, el proceso funciona poniendo en contacto las corrientes de hidrocarburos con un catalizador de metal noble/zeolita beta seguido de un catalizador de metal noble/(ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11) para producir aceites de petróleo con puntos de fluencia y de enturbiamiento aceptables, al tiempo que se maximiza el rendimiento de materiales en el intervalo de ebullición de destilado. Los catalizadores de Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-48 y Pt/SAPO-11 son muy efectivos a la hora de reducir los puntos de fluencia de colas hidrocraqueadas, combustibles diésel y gasóleos de primera destilación tratados a una conversión baja. Cuando se usan ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11 en secuencia con zeolita beta, los rendimientos de destilado pueden maximizarse al tiempo que se minimizan los rendimientos de gas ligero y nafta.

Los catalizadores Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-48 y Pt/SAPO-11 preferidos tienen capacidades de desparafinado significativas. A conversiones a 343°C+ (650°F+) bajas (entre el 10 y el 20% en peso), el punto de fluencia del producto es de desde 30 hasta 50°C menor que el 100% de catalizador de Pt/zeolita beta y de 50-80°C menor que el 100% del catalizador de Pt/USY. Otra ventaja de los catalizadores de ZSM-23, ZSM-48 y SAPO-11 son los bajos rendimientos de nafta y gas ligero en comparación con el catalizador de Pt/zeolita beta. Sin embargo, la actividad de estos tamices moleculares de poro intermedio será menor que la de los catalizadores convencionales en términos tanto de conversión como de desparafinado. Los rendimientos de destilado a 165°C-388°C (330-730°F) también son menores para estos catalizadores en comparación con el de Pt/zeolita beta. ZSM-23 se da a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 4.076.842; 4.490.342; 4.531.012; 4.619.820 y 5.405.596. ZSM-48 se da a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 4.397.827; 4.423.021; 4.448.675; 5.075.269; y 5.282.958; SAPO-11 se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.440.871.

Se ha encontrado que cuando se usan en serie con el catalizador de Pt/zeolita beta, se mejoran enormemente los rendimientos de destilado de los catalizadores de Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-48 y Pt/SAPO-11. Preferiblemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo con una razón de zeolita beta con respecto al tamiz molecular de poro intermedio, es decir, ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11, de desde 5:95 en peso hasta 95:5 en peso. El rendimiento de destilado global del proceso inventivo es de al menos el 5% y preferiblemente más del 30% en peso.

Catalizadores

El tamiz molecular cristalino de poro grande según la invención tiene un índice de restricción de menos de 2, un valor alfa de menos de 100 y un tamaño de cristal último de menos de 1 micra, preferiblemente menos de 0,5 micras. El método mediante el cual se determina el índice de restricción se describe de manera completa en la patente estadounidense n.º 4.016.218.

- El valor alfa es una indicación aproximada de la actividad de craqueo catalítica del catalizador en comparación con un catalizador convencional. La prueba alfa proporciona la constante de tasa relativa (tasa de conversión de hexano normal por volumen de catalizador por unidad de tiempo) del catalizador de prueba en relación con el catalizador convencional que se toma como un alfa de 1 (constante de tasa = 0,016 sec⁻¹). La prueba alfa se describe en la patente estadounidense n.º 3.354.078 y en J. Catalysis, 4, 527 (1965); 6, 278 (1966); y 61, 395 (1980), a los que se hace referencia para una descripción de la prueba. Las condiciones experimentales de la prueba usada para determinar los valores alfa a los que se hace referencia en esta memoria descriptiva incluyen una temperatura constante de 538°C y una tasa de flujo variable tal como se describe en detalle en J. Catalysis, 61, 395 (1980).
- Los tamices moleculares de poro grande de cristales pequeños (es decir, menos de 1 micra) según la invención proporcionan un desparafinado de materia prima mejorado por medio de hidroisomerización a través de tamices moleculares de poro grande de cristales grandes (> 1 micra). La patente estadounidense n.º 5.401.704 proporciona un buen ejemplo de lo que pretende decirse con tamaños de cristal de menos de 1 micra y sirve como un buen ejemplo de cómo difieren los tamices moleculares de poro grande de cristales pequeños de los tamices moleculares de cristales grandes convencionales.
- Las zeolitas de poro grande tales como beta e Y tienen un tamaño de poro suficientemente grande como para admitir la mayoría de los componentes que se encuentran normalmente en una materia prima, y tienen generalmente un tamaño de poro de más de siete Angstroms.
- Preferiblemente, el tamaño de cristal del tamiz molecular de poro grande es de menos de aproximadamente 0,5 micras, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,2 micras. Son de particular interés las versiones de cristales más pequeños de zeolitas Y y beta.
- Se conocen ampliamente métodos para preparar zeolita Y. Puede prepararse Y de cristales pequeños mediante métodos conocidos que incluyen, por ejemplo, aquellos métodos descritos en las patentes estadounidenses n.ºs 3.864.282; 3.755.538 y 3.516.786; cuyo contenido se incorpora en su totalidad en el presente documento mediante referencia. La zeolita beta se forma normalmente como un cristal pequeño (>0,1 micras) cuando se sintetiza usando condiciones básicas. Métodos para sintetizar versiones de cristales pequeños de las otras zeolitas de poro grande mencionadas anteriormente se han publicado y se conocen en la técnica.
- Son de interés específico las zeolitas Y y beta. La forma de Y de cristales pequeños útil en esta invención es Y ultraestable, también conocida como USY y diversas formas de USY con intercambio de cationes que incluyen, por ejemplo, Y ultraestable con intercambio de tierras raras (es decir, REUSY). Las zeolitas USY que tienen un tamaño celular unitario (USC) bajo de, por ejemplo, 24,35 a 24,25, son particularmente ventajosas.
- La forma ultraestable de la zeolita de tipo Y, USY, puede prepararse mediante el intercambio de bases sucesivo de una zeolita de tipo Y con una disolución acuosa de una sal de amonio, tal como nitrato de amonio, hasta que el contenido en metal alcalino de la zeolita de tipo Y se reduce hasta menos del 4,0% en peso. La zeolita con intercambio de bases se calcina entonces a una temperatura de 540°C a 800°C durante varias horas, se enfría y se somete a intercambio de bases sucesivo con una disolución acuosa de una sal de amonio hasta que el contenido en metal alcalino se reduce hasta menos del 1,0% en peso. Esto va seguido de un lavado final y una calcinación de nuevo a una temperatura de 540°C a 800°C para producir una zeolita Y ultraestable. La secuencia de intercambio iónico y tratamiento térmico da como resultado la reducción sustancial del contenido en metal alcalino (por ejemplo, Na) de la zeolita original y da como resultado una contracción de célula unitaria que se cree que conduce a la estabilidad ultraalta de la zeolita de tipo Y resultante.
- La zeolita Y ultraestable puede extraerse entonces con ácido para producir una forma altamente silíceas de la zeolita.
- El catalizador de zeolita de poro grande usado en este proceso también contendrá un metal de hidrogenación del grupo VIII, que puede ser un metal o metales nobles, o un metal o metales no nobles. Los metales nobles adecuados incluyen los metales nobles del grupo VIII, tales como platino y otros elementos del grupo de platino, tal como iridio, paladio y rodio y combinaciones de estos metales. Los metales no nobles adecuados incluyen aquellos de los grupos VIIIA de la tabla periódica incluyendo cobalto, níquel, y combinaciones de metales incluyendo níquel-tungsteno, níquel-molibdeno y cobalto-níquel-tungsteno. Los metales no nobles pueden sulfurarse previamente antes de su uso mediante la exposición a un gas que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, a una temperatura elevada para convertir la forma de óxido en la forma de sulfuro correspondiente del metal.
- El metal puede incorporarse al catalizador mediante cualquier método adecuado, tal como mediante impregnación o intercambio iónico en la zeolita. El metal puede incorporarse en forma de un complejo catiónico, aniónico o neutro. Se encontrará que los complejos catiónicos del tipo Pt(NH₃)₄⁺⁺ son convenientes para el intercambio de metales en la zeolita. Los complejos aniónicos, tales como los iones molibdato o metatungstato, también son útiles para impregnar metales sobre los catalizadores.
- La cantidad del metal de hidrogenación es normalmente de desde el 0,01 hasta el 20 por ciento en peso, nominalmente del 0,1 al 15 por ciento en peso basado en el peso de la zeolita y el aglutinante más el peso del metal

de hidrogenación. Sin embargo, esto variará naturalmente con la naturaleza del componente, requiriéndose menos de los metales nobles altamente activos, particularmente platino o paladio, en comparación con los metales no nobles menos activos.

5 El tamiz molecular cristalino de poro intermedio según la invención tiene un índice de restricción de más de 2, un valor alfa de menos de 100, un tamaño de cristal último de menos de 1 micra, preferiblemente menos de 0,5 micras, y tiene una estructura de poros unidimensional o una bidimensional no intersecante.

10 El tamiz molecular cristalino de poro intermedio se selecciona del grupo que consiste en ZSM-23, ZSM-48 y SAPO-11. ZSM-23, ZSM-48 y SAPO-11 son tamices moleculares cristalinos de poro medio que pueden identificarse en términos de moles de un óxido por 100 moles de sílice y mediante patrones de difracción en polvo de rayos x especificados tal como se describe en las patentes estadounidenses n.^{os} 4.076.842, 4.397.827 y 4.440.871 respectivamente.

15 El tamaño de cristal del tamiz molecular cristalino de poro intermedio es también preferiblemente de menos de 0,5 micras, más preferiblemente de menos de 0,2 micras. El tamiz de poro intermedio también se combina con un componente de metal tal como se comenta con referencia a los tamices de poro grande.

20 Tanto el tamiz molecular de poro grande (por ejemplo, zeolita beta) como el tamiz molecular cristalino de poro intermedio (por ejemplo, ZSM-23, ZSM-48 y SAPO-11) se combinan con un metal del grupo VIII seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Co, Fe, Ni y Os, y pueden usar dos o más metales en combinación.

25 También es deseable incorporar el tamiz molecular (es decir, el tamiz de poro grande y/o de poro intermedio) en un material aglutinante (o de matriz). Los materiales aglutinantes incluyen, pero no se limitan a, materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos de metal. El óxido de metal puede ser un material aglutinante de óxido de metal tal como alúmina (Al_2O_3), sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titania, así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia. En una realización, los catalizadores son ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11, y zeolita beta, que se combinan ambos con alúmina, y se conforman para dar una forma útil mediante métodos tales como extrusión o
30 formación de comprimidos.

Materia prima

35 El presente proceso puede usarse para desparafinar una variedad de materias primas que oscilan entre fracciones de destilado relativamente ligeras hasta reservas de alto punto de ebullición, tales como petróleo crudo completo, aceites cíclicos, gasóleos, gasóleos de vacío, refinados de furfural, residuos desasfaltados y otros aceites pesados. La materia primera será normalmente una materia prima C_{10+} , dado que aceites más ligeros estarán habitualmente libres de cantidades significativas de componentes cerosos. Sin embargo, el proceso es particularmente útil con reservas de destilado ceroso para producir combustibles diésel, gasóleos, querosenos, combustibles de avión,
40 reservas de aceite lubricante, aceites de calefacción y otras fracciones de destilado cuyo punto de fluencia y viscosidad es necesario mantener dentro de ciertos límites de especificación. Las reservas de aceite lubricante experimentarán ebullición generalmente a más de 230°C (450°F), más habitualmente más de 315°C (600°F).

45 Las reservas hidrocraqueadas pueden usarse como materia prima, así como otras fracciones de destilado que contienen cantidades significativas de n-parafinas cerosas producidas mediante la eliminación de compuestos aromáticos policíclicos. La materia prima para el presente proceso será normalmente una materia prima C_{10+} , preferiblemente una materia prima C_{16+} , que contiene parafinas, olefinas, naftenos, compuestos aromáticos y compuestos heterocíclicos, con una proporción sustancial de n-parafinas de alto peso molecular y parafinas ligeramente ramificadas que contribuyen a la naturaleza cerosa de la reserva de alimentación.

50 Las alimentaciones cerosas que más se benefician por la puesta en práctica de la presente invención tendrán puntos de fluencia relativamente altos, habitualmente por encima de los 80°F (26,7°C), pero también pueden usarse alimentaciones con puntos de fluencia que oscilan entre 50°F (10°C) y 150°F (65,6°C).

55 Condiciones de hidroprocesamiento

60 La materia prima se pone en contacto con los catalizadores de desparafinado por isomerización en presencia de hidrógeno en condiciones de hidroprocesamiento de temperatura y presión elevadas. En el presente documento pueden emplearse condiciones de temperatura, presión, velocidad espacial, relación de hidrógeno con respecto a materia prima y presión parcial de hidrógeno que son similares a las usadas en operaciones de desparafinado por isomerización convencionales.

65 Pueden usarse temperaturas de proceso de desde 200°C hasta 485°C, aunque normalmente no se usarán temperaturas por encima de los 420°C, ya que las reacciones se vuelven desfavorables a temperaturas por encima de este punto. La presión total está en el intervalo de desde 344 hasta 17.200 kPa, prefiriéndose presiones por encima de los 1375 kPa. El proceso se hace funcionar en presencia de hidrógeno con presiones parciales de

hidrógeno de desde 1375 kPa hasta 21.000 kPa, prefiriéndose presiones de desde 1375 kPa hasta 6900 kPa. La relación de hidrógeno con respecto a materia prima (tasa de circulación de hidrógeno) es de desde 17,8 hasta 1780 m³/m³ (de 100 a 10,000 scf H₂/BBL). La velocidad espacial de la materia prima es de desde 0,1 hasta 20 LHSV y, preferiblemente, de desde 0,3 hasta 4,0 LHSV.

5 Pueden usarse varios tipos de reactores para poner en práctica la presente invención. La configuración más común es un lecho de goteo de flujo descendente (es decir, reactor de flujo descendente de gas-líquido de corriente paralela). Otros reactores que pueden usarse para poner en práctica la presente invención incluyen, pero no se limitan a, un reactor de gas-líquido de flujo de corriente paralela, un reactor de gas-líquido de flujo a contracorriente, 10 un reactor de lecho llevado a ebullición, un reactor de lecho móvil y un reactor de dos fases secuenciales, en el que un gas o un líquido de la alimentación de hidrocarburos pasa en cascada de una primera fase a una segunda fase. La principal ventaja de un reactor a contracorriente es la eliminación de contaminantes heteroatómicos en fase gaseosa mediante el flujo de gas a contracorriente, mejorando de ese modo el rendimiento del catalizador. En un reactor de lecho llevado a ebullición o un reactor de lecho móvil, puede añadirse continuamente catalizador nuevo y 15 el catalizador gastado puede retirarse de manera continua para mejorar el rendimiento del proceso.

Dentro del mismo reactor, pueden ubicarse catalizadores de desparafinado de tamaño de poro tanto pequeño como grande en capas independientes. En una realización preferida, la zeolita beta está en la capa superior; y uno de ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11 está en la capa inferior. La razón de catalizadores de desparafinado de tamaño de 20 poro intermedio con respecto a grande puede variarse para obtener el rendimiento deseado de destilados. La razón de los catalizadores variará también basándose en la materia prima y los catalizadores específicos elegidos. En general, la razón de zeolita beta con respecto a tamiz de poro intermedio puede variar a lo largo de un intervalo amplio (es decir, desde aproximadamente 5:95 hasta aproximadamente 95:5). La razón preferida depende del objetivo de procesamiento del refinador de adaptar el desparafinado frente a la conversión.

25 En una realización preferida, la alimentación de hidrocarburos se hace pasar en primer lugar por el catalizador en un primer reactor que contiene la zeolita de tamaño de poro grande. La descarga desde el primer reactor se hace pasar entonces por la zeolita de poro menor en un segundo reactor. También pueden usarse más de dos reactores en serie. De manera ideal, la alimentación de hidrocarburos pasa por la zeolita beta en el primer reactor y posteriormente pasa por ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11 en un segundo reactor. La temperatura de cada reactor puede controlarse y optimizarse para cada catalizador. La temperatura para el primer reactor que contiene zeolita 30 beta puede ser de manera adecuada de desde 200°C (392°F) hasta 485°C (905°F), preferiblemente de desde 250°C (482°F) hasta 420°C (788°F). La temperatura para el segundo reactor que contiene ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11 puede ser de desde 220°C (428°F) hasta 485°C (905°F), preferiblemente de desde 250°C (482°F) hasta 400°C 35 (752°F).

Pueden usarse diversas configuraciones de reactor para el proceso inventivo. La materia prima puede entrar en contacto con un lecho fijo de catalizador, un lecho fluidizado o un lecho en ebullición. Una configuración simple es un funcionamiento en lecho de goteo, en el que se permite que la alimentación líquida gotee a través de un lecho fijo 40 estacionario. Otra configuración de reactor emplea un proceso a contracorriente, es decir, la alimentación de hidrocarburos fluye hacia abajo por un lecho de catalizador fijo, mientras que el H₂ fluye en dirección ascendente. La configuración a contracorriente tiene la ventaja de que se eliminan H₂S y/o NH₃ en la parte superior, y el catalizador de metal noble se ve menos afectado por estos contaminantes.

45 Una etapa de hidrotreamiento preliminar para eliminar nitrógeno y azufre y para saturar compuestos aromáticos para dar naftenos sin una conversión en el intervalo de ebullición sustancial mejorará habitualmente el rendimiento del catalizador y permitirá que se empleen menores temperaturas, mayores velocidades espaciales, menores presiones o combinaciones de estas condiciones.

50 El presente proceso avanza principalmente mediante la isomerización de las n-parafinas para formar productos de cadena ramificada, pero con una cantidad mínima de craqueo y los productos contendrán solo una proporción relativamente pequeña de gas y extremos ligeros hasta C₅. Debido a esto, existe una menor necesidad de eliminar los extremos ligeros que pueden tener un efecto adversos sobre los puntos de inflamación del producto, en comparación con procesos que usan otros catalizadores. Sin embargo, dado que algunos de estos materiales volátiles estarán presentes habitualmente de reacciones de craqueo, pueden eliminarse mediante destilación. 55

Productos

60 El proceso de la presente invención es selectivo para destilados medios. Los destilados medios experimentan ebullición en el intervalo de desde 165°C hasta 345°C (de aproximadamente 330°F a aproximadamente 650°F) y se usan para proporcionar combustibles de destilado incluyendo diésel y combustibles de avión de tipo queroseno y aceites de calefacción incluyendo fueloils n.º 1 y n.º 2. Isomerizando las parafinas cerosas se produce un destilado medio superior. El producto es altamente isoparafínico con un bajo punto de fluencia, adecuado para combustible de 65 avión y combustible diésel.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un catalizador que contiene ZSM-48 según la invención. En primer lugar, se combinaron 325 partes en peso de un ZSM-48 de forma H calcinado con 225 partes en peso de alúmina pseudoboehmita. El tamaño de cristal de ZSM-48 era de 0,02 a 0,05 micras de diámetro determinado mediante microscopía electrónica de transmisión. La mezcla seca se combinó con 130 partes en peso de agua para preparar una pasta. La pasta se extruyó para producir un extruido del 65% de ZSM-48/35% de Al₂O₃ de 1/16 pulgadas. El extruido se calcinó en aire a 538°C durante tres horas y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. El valor alfa del catalizador ZSM-48 era 35. Cien partes en peso del extruido calcinado se impregnaron con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ usando una técnica de humedad incipiente acuosa para producir un catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ que contiene el 0,6% en peso de Pt.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizador que contiene zeolita beta según la invención. En primer lugar, se combinaron 450 partes en peso de una zeolita beta de forma H calcinada con 315 partes en peso de una alúmina pseudoboehmita producida comercialmente. El tamaño de cristal de zeolita beta era de 0,01 a 0,03 micras de diámetro determinado mediante microscopía electrónica de transmisión. La mezcla seca se combinó con agua para preparar una pasta. La pasta se extruyó para producir un extruido del 65% de zeolita beta/35% de Al₂O₃ de 1/16 pulgadas. Este extruido se calcinó en aire a 538°C durante tres horas y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. El valor alfa del catalizador de zeolita beta era 65. Doscientas partes en peso del extruido calcinado se impregnaron con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ usando una técnica de humedad incipiente acuosa para producir un catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ que contiene el 0,6% en peso de Pt.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra las condiciones de proceso típicas usadas para evaluar las actividades de hidrodesparafinado de los catalizadores de tamiz molecular cristalino de poro grande y de poro intermedio.

Se usó un refinado neutro ligero comercial para evaluar las actividades de hidrodesparafinado de los catalizadores de ZSM-48 y zeolita beta descritos en los ejemplos 1 y 2. Las propiedades del refinado se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

<u>PROPIEDADES DE REFINADO NEUTRO LIGERO</u>	
PROPIEDAD	VALOR
Punto de fluencia, °C (°F)	37,8 (100)
K.V. a 37,8°C (100°F), cs	5,513
K.V. a 149°C (300°F), cs	2,463
Gravedad, API	31,9
Azufre, % en peso	0,81
Nitrógeno, ppm	39
Hidrógeno, % en peso	13,68
Punto de anilina, °C (°F)	30,5 (-0,83)
Furfural, ppm	5

En una serie típica, se cargó catalizador en un reactor tubular situado en un horno vertical. Los catalizadores se redujeron en hidrógeno fluyendo calentando hasta 349°C (660°F) durante tres horas y entonces se aumentó la presión hasta 2758 kPag (400 psig). En cada serie, el catalizador se mantuvo a 349°C (660°F) durante tres horas a 2758 kPag (400 psig) y entonces se enfrió hasta 260°C (500°F). El refinado neutro ligero se admitió en el reactor junto con 445 m³/m³ (2500 scf H₂/BBI) y se elevó la temperatura a incrementos de 12,2°C (10°F) a lo largo de los varios días siguientes para abarcar el intervalo de temperaturas y puntos de fluencia. Los productos se destilaron a vacío para producir un producto a 343°C (650°F+), y entonces se enviaron para mediciones de viscosidad cinemática y de punto de fluencia.

Ejemplo comparativo 4

En este ejemplo, se usó un catalizador de ZSM-48 para desparafinar un refinado neutro ligero. Se cargaron diez cc (5,2 g) de catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ en un reactor tubular de acero inoxidable de 1,25 cm (0,5 pulgadas) de diámetro, se secó y se redujo tal como se describió en el ejemplo 3. Un refinado neutro ligero, tal como se describió

en el ejemplo 3, se desparafinó haciendo pasar el aceite por el catalizador a 2758 kPag (400 psig), 0,5 LHSV y 445 m³/m³ (2500 scf H₂/BBL) a lo largo de un intervalo de temperaturas que empieza a 600°F (315°C) y que oscila hasta 700°F (371°C). El rendimiento de producto a 650°F (343°C) en % en peso, los puntos de fluencia de producto y el índice de viscosidad frente a las temperaturas de reacción se muestran en la tabla 2.

5

Tabla 2

DESPARAFINADO USANDO UN CATALIZADOR DE Pt/ZSM-48/Al ₂ O ₃			
Temperatura de reactor °C (°F)	Rendimiento de producto a 343°C (650°F +), % en peso	Punto de fluencia de producto °C (°F)	Índice de viscosidad
340 (645)	89,1	4,4 (40)	104
345 (653)	88,2	-1,1 (30)	103
349 (661)	87,3	-6,7 20	101
354 (669)	86,2	-12 (10)	100

El catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ podía desparafinar el refinado neutro ligero tal como se muestra mediante los altos rendimientos de destilado con puntos de fluencia reducidos.

10

Ejemplo comparativo 5

En este ejemplo, se usó un catalizador de zeolita beta para desparafinar un refinado neutro ligero. Se cargaron diez cc (5,3 g) de catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ en un reactor tubular de acero inoxidable de 1,25 cm (0,5 pulgadas) de diámetro. El catalizador se secó y se redujo tal como se describió en el ejemplo 3. Un refinado neutro ligero, tal como se describió en el ejemplo 3, se desparafinó haciendo pasar el aceite por el catalizador a 2758 kPag (400 psig), 0,5 LHSV y 445 m³/m³ (2500 scf H₂/BBL) a lo largo de un intervalo de temperaturas que empieza a 600°F (315°C) y oscila hasta 720°F (382°C). El rendimiento de producto a 650°F+ (343°C+) en % en peso, el punto de fluencia del producto y el índice de viscosidad frente a la temperatura de reactor se muestran en la tabla 3.

15

20

Tabla 3

DESPARAFINADO USANDO UN CATALIZADOR DE Pt/BETA/Al ₂ O ₃			
Temperatura de reactor °C (°F)	Rendimiento de producto a 343°C (650°F +), % en peso	Punto de fluencia de producto °C (°F)	Índice de viscosidad
360 (680)	89,2	15,6 (60)	101
371 (700)	85,2	7,2 (45)	100
382 (720)	82,0	-12 (40)	100

Una revisión de la tabla 3 revela que se consiguieron un punto de fluencia de producto de 40°F (4,4°C) y un rendimiento de producto del 82,0% en peso usando el catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ a una temperatura de funcionamiento de 720°F (302°C).

25

Ejemplo comparativo 6

En este ejemplo, se usó un catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ seguido de un catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ para desparafinar un refinado neutro ligero. Se cargaron cinco cc (2,6 g) de catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ en un reactor tubular de acero inoxidable de 0,5 pulgadas de diámetro. Esto fue seguido de una carga de cinco cc (2,6 g) de catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ encima del catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ de modo que el aceite entra en contacto en primer lugar con el catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃. El lecho de catalizador dual de 10 cc se secó y redujo tal como se describió en el ejemplo 3. Un refinado neutro ligero, tal como se describió en el ejemplo 3, se desparafinó haciendo pasar el aceite por el lecho de catalizador dual a 2758 kPag (400 psig), 0,5 LHSV (basada en el lecho de catalizador combinado) y 445 m³/m³ (2500 scf H₂/BBL) a lo largo de un intervalo de temperaturas de desde 600°F (315°C) hasta 700°F (371°C). El rendimiento de producto a 650°F (343°C) en % en peso, los puntos de fluencia de producto y el índice de viscosidad frente a temperaturas de reacción se muestran en la tabla 4.

30

35

40

45

TABLA 4

DESPARAFINADO USANDO UN CATALIZADOR DE Pt/ZSM-48/Al ₂ O ₃ SEGUIDO DE UN CATALIZADOR DE Pt/Beta/Al ₂ O ₃			
Temperatura de reactor °C, (°F)	Rendimiento de producto a 650°F +, % en peso	Puntos de fluencia de producto °C, (°F)	Índice de viscosidad
350 (662)	90,1	4,4 (40)	104
356 (672)	89,3	-1,1 (30)	103
360 (681)	88,5	-6,7 (20)	101
366 (691)	87,4	-12 (10)	100

5 En comparación con el catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ en el ejemplo comparativo 4, la combinación del catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ seguido del catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ requiere una temperatura mayor (es decir, 662°F o 350°C frente a 645°F o 341°C) para conseguir el mismo punto de fluencia de producto. Sin embargo, los rendimientos de producto a puntos de fluencia equivalentes son aproximadamente un 1% en peso mayores cuando se usa la combinación.

10 Ejemplo 7

En este ejemplo, se usó un catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ seguido de uno de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ para desparafinar efectivamente un refinado neutro ligero. Se cargaron cinco cc (2,6 g) de catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ en un reactor tubular de acero inoxidable de 0,5 pulgadas de diámetro. Esto fue seguido de la carga de cinco cc (2,6 g) de catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ encima del catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ de modo que el aceite entra en contacto en primer lugar con el catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃. El lecho de catalizador dual de 10 cc se secó y se redujo tal como se describió en el ejemplo 3. Un refinado neutro ligero, tal como se describió en el ejemplo 3, se desparafinó haciendo pasar el aceite por el lecho de catalizador dual a 2758 kPag (400 psig), 0,5 LHSV (basada en el lecho de catalizador combinado) y 445 m³/m³ (2500 scf H₂/BBL) a lo largo de un intervalo de temperaturas de desde 600°F (315°C) hasta 700°F (371°C). El rendimiento de producto a 650°F+ (343°C+) en % en peso, los puntos de fluencia de producto y el índice de viscosidad frente a temperaturas de reacción se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

DESPARAFINADO USANDO UN CATALIZADOR DE Pt/BETA/Al ₂ O ₃ SEGUIDO DE UN CATALIZADOR DE Pt/ZSM-48/Al ₂ O ₃			
Temperatura de reactor °C, (°F)	Rendimiento de producto a 343°C (650°F), % en peso	Punto de fluencia de producto °C, (°F)	Índice de viscosidad
339 (642)	92,1	4,4 (40)	104
343 (650)	91,3	-1,1 (30)	104
348 (658)	90,7	-6,7 (20)	103
352 (666)	89,9	-12 (10)	102

25 En comparación con el sistema de catalizadores dual en el ejemplo comparativo 6, la combinación del catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ seguido de un catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ requiere una menor temperatura para conseguir el mismo punto de fluencia de producto. Además, los rendimientos de producto se mejoran en aproximadamente del 1,5 al 2,0% en peso a puntos de fluencia equivalentes. Estos dos beneficios son inesperados. Esto sugiere que la secuencia de los catalizadores es importante y que el catalizador de Pt/Beta/Al₂O₃ seguido del catalizador de Pt/ZSM-48/Al₂O₃ se prefiere con respecto a la secuencia de catalizadores usada en el ejemplo comparativo 6.

Ejemplo 8

35 Este ejemplo describe la preparación de un catalizador de USY de cristales pequeños. El tipo Y de sodio de cristales pequeños (NaY) se preparó según la patente estadounidense 3.755.538. Se preparó una disolución de ácido sulfúrico mezclando 68 gramos de ácido sulfúrico concentrado con 200 ml de agua. Esta disolución se añadió entonces a una disolución de 1.096 gramos de disolución de silicato de sodio (Q-Brand, PQ Corp.) diluida con 400 ml de agua. A continuación, se añadió una disolución que comprendía 149 gramos de aluminato de sodio diluido con 40 170 gramos de agua a la mezcla de ácido sulfúrico/silicato de sodio. Finalmente se añadieron 605 gramos de simientes, cuya preparación se enseña en la patente estadounidense 3.574.538, a la mezcla. La mezcla resultante de todos los productos químicos anteriores tenía la razón de óxido en suspensión efectiva de 6,5 de Na₂O:1,0 de Al₂O₃:16 de SiO₂:280 de H₂O. Esta mezcla se vertió en una botella de polipropileno de dos litros, que se tapó de

manera suelta. La botella se colocó entonces en un horno y se calentó hasta 100°C. Tras calentar la botella durante 12 horas en el horno, se filtró la suspensión en un filtro Buchner y se enjuagó la torta de filtración tres veces con agua caliente para eliminar la sílice soluble. La torta de filtración se secó a 105°C y se analizó una parte mediante difracción de rayos x y mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM). Se encontró que el producto era una zeolita de tipo Y de sodio altamente cristalina que tenía un tamaño celular unitario de 24,66 Angstroms y una relación de SiO₂/Al₂O₃ de 5,0 mediante análisis químico. El tamaño de partícula de esta zeolita Y se analizó mediante SEM y TEM siendo de 0,06-0,08 micrómetros de diámetro.

Ejemplo 9

Este ejemplo describe la preparación de una zeolita NaY de cristales pequeños ultraestabilizada, con intercambio de amonio, (catalizador de USY). Se sometió a intercambio de amonio una muestra de 250 gramos de la zeolita Y del ejemplo 8 a temperatura ambiente suspendiendo la zeolita en NH₄NO₃ 1,0 M durante una hora, filtrando y entonces repitiendo el intercambio. La zeolita Y sometida a intercambio de NH₄ resultante se trató entonces con vapor en un crisol abierto durante 3 horas a 510°C en vapor al 100% a presión atmosférica. Se repitió el procedimiento de intercambio de amonio y se trató de nuevo la zeolita con vapor a 510°C durante tres horas. La zeolita resultante tenía un tamaño celular unitario de 24,35 Å y un contenido en sodio del 0,16%.

Ejemplo 10

Este ejemplo describe la preparación de un catalizador de hidrocrqueo de USY de cristales pequeños. E catalizador de USY de cristales pequeños se preparó mezclando 200 gramos de la USY del ejemplo 9 con pseudoboehmita (Condea, Pural SB) para producir una mezcla del 50% de USY de cristales pequeños/50% de alúmina en una base completamente seca. La mezcla resultante se transformó en un pasta extruible calentando y añadiendo agua desionizada. La pasta resultante se extruyó para dar un extruido de 1/16 pulgadas de diámetro, que se secó a 121°C durante 12 horas y se calcinó posteriormente a 538°C durante tres horas en aire fluyendo. El catalizador resultante se impregnó con una disolución de metatungstato de amonio, se secó a 121°C durante tres horas y entonces se calcinó en aire fluyendo durante 3 horas a 538°C. El catalizador se impregnó posteriormente con una disolución de nitrato de níquel hexahidratado, se secó a 121°C y se calcinó una última vez a 538°C en aire fluyendo durante tres horas. Las propiedades físicas y químicas del catalizador de USY de cristales pequeños acabado se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

PROPIEDADES DE CATALIZADOR DE USY DE CRISTALES PEQUEÑOS	
Razón de zeolita/Al ₂ O ₃ , en peso	50:50
Tamaño de cristal de zeolita, micras	de 0,06 a 0,08
Zeolita, tamaño celular unitario, Å	24,35
Área superficial, m ² /g	250
Volumen de poro, cc/g	0,60
Densidad empaquetada, g/cc	0,67
Composición química:	
Níquel, % en peso	4,2
Tungsteno, % en peso	15,1
Sodio, ppm	750

Ejemplo 11

Este ejemplo describe la preparación de una catalizador de USY de cristales mayores convencional. Se preparó zeolita Y de cristales grandes usando una zeolita NaY convencional, disponible comercialmente, que tenía una razón de SiO₂/Al₂O₃ de 4,9 mediante análisis químico. La zeolita NaY se obtuvo de W. R. Grace y tenía un tamaño de partícula de 0,7 a 1,0 micras determinado mediante microscopía electrónica de barrido. Esta zeolita se sometió a intercambio de amonio a temperatura ambiente suspendiendo la zeolita en NH₄NO₃ 1,0 M durante una hora, filtrando y entonces repitiendo el intercambio. La zeolita Y sometida a intercambio de NH₄ resultante se trató entonces con vapor en un crisol abierto durante tres horas a 510°C en vapor al 100% a presión atmosférica. Se repitió el procedimiento de intercambio de amonio y se trató la zeolita de nuevo con vapor a 510°C durante tres horas. La zeolita USY resultante tenía un tamaño celular unitario de 24,36 Å y un contenido en sodio del 0,15%.

Ejemplo 12

Este ejemplo describe la preparación de un catalizador de hidrocrackeo de USY de cristales grandes. El catalizador de USY de cristales grandes se preparó mezclando 200 gramos de la zeolita USY del ejemplo 11 con pseudoboehmita (Condea, Pural SB) para producir una mezcla del 50% de USY de cristales grandes/50% de alúmina en una base completamente seca. La mezcla resultante se transformó en una pasta extruible calentando y añadiendo agua desionizada. La pasta resultante se extruyó para dar un extruido de 1/16 pulgadas que se secó a 121°C durante 12 horas y se calcinó posteriormente a 538°C durante tres horas en aire fluyendo. El catalizador resultante se impregnó con una disolución de metatungstato de amonio, se secó a 121°C durante tres horas y entonces se calcinó en aire fluyendo durante 3 horas a 538°C. El catalizador se impregnó posteriormente con una disolución de nitrato de níquel hexahidratado, se secó a 121°C y se calcinó una última vez a 538°C en aire fluyendo durante tres horas. Las propiedades físicas y químicas del catalizador de USY de cristales grandes acabado se muestran en la tabla 7.

15

Tabla 7

PROPIEDADES DE CATALIZADOR DE USY DE CRISTALES GRANDES	
Razón de zeolita/Al ₂ O ₃ , en peso	50:50
Tamaño de cristal de zeolita, micras	de 0,7 a 1,0
Zeolita, tamaño celular unitario, Å	24,36
Área superficial, m ² /g	260
Volumen de poro, cc/g	0,61
Densidad empaquetada, g/cc	0,69
Composición química	
Níquel, % en peso	4,1
Tungsteno, % en peso	15,7
Sodio, ppm	700

Ejemplo 13

Este ejemplo describe la preparación de un catalizador de hidrodesparafinado de ZSM-48. Se preparó un catalizador de ZSM-48 combinando 325 g de una ZSM-48 de forma H calcinada con 227 g de una alúmina pseudoboehmita producida comercialmente (el 77% en peso de sólidos). La mezcla seca se combinó con agua para preparar una pasta y entonces se extruyó para producir un extruido del 65% de ZSM-48/35% de Al₂O₃ de 1/16 pulgadas. Este extruido se calcinó en aire a 538°C durante tres horas y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. Se impregnaron cien gramos del extruido calcinado con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ usando una técnica de humedad incipiente acuosa para producir un catalizador que contiene el 0,6% en peso de Pt. Este catalizador se identificó como Pt/ZSM-48/Al₂O₃.

30

Ejemplo 14

Este ejemplo describe la preparación de un catalizador de hidrodesparafinado de ZSM-23. La zeolita ZSM-23 se sintetizó según el método descrito en la patente estadounidense n.º 4.619.820. El catalizador de ZSM-23 se preparó combinando 325 g de una ZSM-23 de forma H calcinada con 227 g de una alúmina pseudoboehmita producida comercialmente (el 77% en peso de sólidos). La mezcla seca se combinó con agua para preparar una pasta y entonces se extruyó para producir un extruido del 65% de ZSM-23/35% de Al₂O₃ de 1/16 pulgadas. Este extruido se calcinó en aire a 538°C durante tres horas y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. Se impregnaron cien gramos del extruido calcinado con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ usando una técnica de humedad incipiente acuosa para producir un catalizador que contiene el 0,6% en peso de Pt. Este catalizador se identificó como Pt/ZSM-23/Al₂O₃.

Ejemplo 16

Este ejemplo describe el hidroprocesamiento y el hidrodesparafinado de un gasóleo de vacío usando el catalizador de USY de cristales pequeños y catalizadores de Pt/zeolita de poro medio. Se procesó un gasóleo de vacío (VGO) del golfo Pérsico convencional con las propiedades mostradas en la tabla 8 a continuación, haciendo pasar la alimentación por un catalizador de hidrotatamiento (HDT) de NiMo/alúmina comercial con las propiedades facilitadas en la tabla 9 a continuación y entonces por lechos secuenciales del catalizador de hidrocrackeo (HDC) de USY de cristales pequeños del ejemplo 10 y los catalizadores de hidrodesparafinado (HDW) de ZSM-48 o ZSM-23 de los ejemplos 13 y 14 respectivamente.

45

La unidad piloto se hizo funcionar dejando caer en cascada el efluente de la fase de hidrotratamiento (HDT) de NiMo/alúmina a la fase de hidrocrackeo (HDC) de USY de cristales pequeños y entonces por cada uno de los catalizadores de hidrodesparafinado (HDW) de ZSM-48 y ZSM-23, respectivamente. Las razones volumétricas de los catalizadores fueran 0,25 de HDT:0,75 de HDC:1,0 de HDW. Los catalizadores se pusieron en tres reactores diferentes, pero los tres reactores se mantuvieron a la misma temperatura. Las condiciones usadas para los experimentos incluían temperaturas que oscilaban entre 370°C y 415°C, entre 0,5 y 1,0 LHSV en relación con el volumen total de catalizador de HDT/HDC/HDW. La tasa de circulación de hidrógeno de una pasada era de 4000 scf/BBL (712 litro/litro). La presión de entrada de hidrógeno varió desde 2,8 hasta 10,5 MPa. Los resultados se muestran en las tablas 10 y 11 a continuación.

5

10

Tabla 8

PROPIEDADES DE MATERIA PRIMA DE VGO DEL GOLFO PÉRSICO	
Gravedad API	22,0
Hidrógeno, % en peso	12,53
Azufre, % en peso	2,53
Nitrógeno, ppm	780
Punto de fluencia, °C	38
KV a 40°C, cSt	74,44
KV a 100°C, cSt	7,121
Composición, % en peso	
Parafinas	24,1
Naftenos	22,1
Compuestos aromáticos	53,8
Destilación, °C (D2887)	
IBP	286
5%	331
10%	351
30%	404
50%	444
70%	486
90%	539
95%	560
EP	626

Tabla 9

15

PROPIEDADES DE UN CATALIZADOR DE HIDROTRATAMIENTO (HDT) COMERCIAL	
Área superficial, m ² /g	138
Volumen de poro, cc/g	0,38
Diam. de poro promedio, Angstroms	113
Níquel, % en peso	4,0
Molibdeno	14,9

Ejemplo 17

Este ejemplo describe el hidroprocesamiento y el hidrodesparafinado de un gasóleo de vacío usando el catalizador de USY de cristales grandes y catalizadores de Pt/zeolita de poro medio. El gasóleo de vacío (VGO) del golfo Pérsico convencional del ejemplo 16 se procesó haciendo pasar la alimentación por el catalizador de hidrotratamiento (HDT) de NiMo/alúmina comercial del ejemplo 16 y entonces por lechos secuenciales del

20

ES 2 720 600 T3

catalizador de hidrocrqueo (HDC) de USY de cristales grandes del ejemplo 12 y los catalizadores de hidrodesparafinado (HDW) de ZSM-48, ZSM-23 o ZSM-35 de los ejemplos 13 y 14 respectivamente.

- 5 La unidad piloto se hizo funcionar dejando caer en cascada el efluente desde la fase de hidrotratamiento (HDT) de NiMo/alúmina a la fase de hidrocrqueo (HDC) de USY de cristales grandes y entonces por cada uno de los catalizadores de hidrodesparafinado (HDW) de ZSM-48 y ZSM-23, respectivamente. Las razones volumétricas de los catalizadores fueron 0,25 de HDT:0,75 de HDC:1,0 de HDW. Los catalizadores se pusieron en tres reactores diferentes, pero los tres reactores se mantuvieron a la misma temperatura. Las condiciones usadas para los experimentos incluían temperaturas que oscilaban entre 370°C y 415°C, entre 0,5 y 1,0 LHSV en relación con el volumen total de catalizador de HDT/HDC/HDW. La tasa de circulación de hidrógeno de una pasada era de 4000 scf/BBL (712 litro/litro). La presión de entrada de hidrógeno varió desde 2,8 hasta 10,5 MPa.
- 10

Las tablas 10 y 11 comparan los resultados de los experimentos de hidroprocesamiento de los ejemplos 16 y 17.

Tabla 10

COMPARACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS DE CATALIZADORES DE HDC DE USY DE CRISTALES PEQUEÑOS Y GRANDES				
Ejemplo	16	17	16	17
Temp., °C	400	400	397	397
LHSV	0,5	0,5	0,5	0,5
Presión, MPa	10,5	10,5	10,5	10,5
Catalizador de HDT	NiMo/Al ₂ O ₃			
Catalizador de HDC	Sm. Xtal USY	Lg. Xtal USY	Sm. Xtal USY	Lg. Xtal USY
Catalizador de HDW	Pt/ZSM-48	Pt/ZSM-48	Pt/ZSM-23	Pt/ZSM-23
Conv. a 345°C-	92%	92%	91%	91%
C ₅ menos,% en peso	4,2	6,1	5,4	7,7
C ₆ a 215°C	36,2	38,3	36,8	38,5
de 215°C a 345°C	52,1	48,1	50,1	45,8
345°C más	7,5	7,5	7,7	8,0
Punto de fluencia de destilado**	-40	-38	-42	-42

** Punto de fluencia de 215°C a 345°C en grados C

Tabla 11

COMPARACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS DE CATALIZADORES DE HDC DE USY DE CRISTALES PEQUEÑOS Y GRANDES					
Ejemplo	16	17	16	17	
Temp., °C	390	390	388	388	
LHSV	1,0	1,0	1,0	1,0	
Presión, MPa	3,5	3,5	3,5	3,5	
Catalizador de HDT	NiMo/Al ₂ O ₃				
Catalizador de HDC	Sm. Xtal USY	Lg. Xtal USY	Sm. Xtal USY	Lg. Xtal USY	
Catalizador de HDW	Pt/ZSM-48	Pt/ZSM-48	Pt/ZSM-23	Pt/ZSM-23	
Conv. a 345°C-	64%	63%	62%	63%	
C ₅ menos, % en peso	2,2	2,7	2,5	2,8	
C ₆ a 215°C	14,2	16,7	15,1	17,4	
de 215°C a 345°C	50,3	46,4	47,1	45,6	
345°C más	33,3	34,2	35,3	34,2	
Punto de fluencia de destilado**	-25	-20	-25	-25	

** Punto de fluencia de 215°C a 345°C en grados

ES 2 720 600 T3

Los resultados en las tablas 10 y 11 demuestran la superioridad de catalizador de hidrocrqueo de USY de cristales pequeños en la producción rendimientos de destilado superiores con puntos de fluencia iguales a o inferiores a los del catalizador de hidrocrqueo de USY de cristales grandes cuando se acopla con catalizadores de hidrodesparafinado a base de zeolita de poro medio.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para el desparafinado por isomerización de una alimentación de hidrocarburos en condiciones de hidrógeno superatmosféricas que comprende poner en contacto dicha alimentación de hidrocarburos con un sistema de catalizadores en condiciones de hidroprocesamiento, comprendiendo dicho sistema de catalizadores:
- 5
- (a) un catalizador de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro grande que comprende: un tamiz molecular cristalino de poro grande seleccionado del grupo que consiste en zeolita Beta o USY, que tiene un índice de restricción de menos de 2, un valor alfa de menos de 100 y un tamaño de cristal último de menos de 1 micra, en combinación con un metal del grupo VIII seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Co, Fe, Ni y Os o una combinación de los mismos; y
- 10
- (b) un catalizador de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro intermedio que comprende: un tamiz molecular cristalino de poro intermedio ZSM-23, ZSM-48 o SAPO-11, que tiene un índice de restricción de más de 2, un valor alfa de menos de 100, un tamaño de cristal último de menos de 1 micra y una estructura de poros unidimensional o bidimensional no intersecante, en combinación con un metal del grupo VIII seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Co, Fe, Ni y Os o una combinación de los mismos;
- 15
- 20 en el que dicho catalizador de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro grande y dicho catalizador de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro intermedio se apilan en una configuración estratificada o contenida en reactores independientes;
- 25 en el que la alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con dicho sistema de catalizadores en un orden que empieza con dicho catalizador de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro grande seguido de dicho catalizador de desparafinado por isomerización de tamiz molecular cristalino de poro intermedio;
- 30 en el que dicha alimentación de hidrocarburos contiene componentes cerosos que tienen un punto de enturbiamiento de más de 0°C, un punto de ebullición final según la norma ASTM D2887 que supera los 275°C y un punto de fluencia de más de 5°C;
- 35 en el que las condiciones de hidroprocesamiento incluye una temperatura de desde 200°C hasta 485°C, una presión parcial de hidrógeno de desde 1375 kPa hasta 21000 kPa, una tasa de circulación de hidrógeno de desde 17,8 hasta 1780 m³/m³ (de 100 a 10000 scf H₂/BBL), y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de desde 0,1 hasta 20 hr⁻¹ basada en el volumen de catalizador total;
- y en el que se produce un producto desparafinado que tiene una fluidez mejorada.
- 40 2.- Un proceso para el desparafinado por isomerización de una alimentación de hidrocarburos según la reivindicación 1, en el que dicho tamiz molecular cristalino de poro grande es zeolita beta.
- 45 3.- Un proceso para el desparafinado por isomerización de una alimentación de hidrocarburos según la reivindicación 1, en el que dicha fluidez mejorada incluye un punto de fluencia y/o un punto de enturbiamiento reducidos en relación con dicha alimentación.
- 50 4.- Un proceso para el desparafinado por isomerización de una alimentación de hidrocarburos según la reivindicación 3, en el que dicho punto de fluencia de dicha materia prima se reduce en al menos 5°C.
- 5.- Un proceso para el desparafinado por isomerización de una alimentación de hidrocarburos según la reivindicación 1, en el que dicho tamiz molecular cristalino de poro grande y/o dicho tamiz molecular cristalino de poro intermedio están en combinación con Pt, Pd o una combinación de Pt-Pd.