

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 235**

21 Número de solicitud: 201990004

51 Int. Cl.:

B01J 23/00 (2006.01)
B01J 29/22 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B05D 1/12 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
C10G 45/62 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

23.01.2018

30 Prioridad:

23.01.2017 EP 17382029

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.11.2019

71 Solicitantes:

**COMPAÑÍA ESPAÑOLA DE PETRÓLEOS S.A.U.
 (CEPSA) (100.0%)
 Torre CEPSA Paseo de la Castellana, 259 A
 28046 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**MAZÓN ARECHEDERRA, José María;
 BERMEJO JIMÉNEZ, María Del Mar;
 FRONTELA DELGADO, Juana María;
 LARRAZ MORA, Rafael Domingo y
 PÉREZ PASCUAL, Miguel Antonio**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

54 Título: **Catalizador de núcleo-corteza para reacciones de hidroisomerización de hidrocarburos lineales**

57 Resumen:

Catalizador de núcleo-corteza para reacciones de hidroisomerización de hidrocarburos lineales.

La presente divulgación se refiere a un material compuesto catalítico de núcleo-corteza zeolítico para su uso en la hidroisomerización de cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono, que comprende esferas de material portador y una corteza que rodea a las esferas de material portador, en el que: la corteza comprende al menos un componente de platino o paladio desde el 0,01 hasta el 2% en peso de platino o paladio calculado basándose en el peso de platino o paladio elemental con respecto al peso total de material compuesto.

ES 2 732 235 A2

DESCRIPCIÓN

Catalizador de núcleo-corteza para reacciones de hidroisomerización de hidrocarburos lineales

5

La presente divulgación se refiere al campo de reacciones de hidroisomerización de hidrocarburos mediante catálisis.

Estado de la técnica

10

La hidroisomerización de hidrocarburos es un proceso para hidroconvertir para convertir parafinas de cadena normal similares a cera de la forma C_nH_{2n+2} en parafinas ramificadas. Este proceso es un proceso industrial fundamental, usado en las industrias petrolera y petroquímica, para mejorar las propiedades físicas de aceites lubricantes y combustibles a 15 temperaturas frías y para producir iso-pentano a partir de n-pentano, siendo el iso-pentano un potenciador del octanaje en formulaciones de gasolina. El proceso se lleva a cabo generalmente sobre catalizadores de tamices moleculares, tales como zeolitas. La selectividad de producto depende de la acidez del catalizador, las dimensiones y topología de poros, y el tamaño de la unidad cristalina.

20

El uso de soportes para catalizadores se conoce bien en la técnica. Tradicionalmente, el soporte es una partícula muy pequeña que proporciona una base para el material catalítico activo. Un catalizador soportado de este tipo se aglomera entonces para proporcionar una pastilla, o un producto extruido, que tiene una composición de catalizador esencialmente 25 uniforme por todas partes. Otro tipo de catalizadores soportados son los denominados catalizadores de "núcleo-corteza", que no tienen una composición de catalizador uniforme, sino que se componen de una parte no catalítica interna (el núcleo) y una parte catalíticamente activa externa (la corteza). Se usan generalmente en:

30

- reacciones fuertemente exotérmicas (por ejemplo, reacciones de oxidación como: reacción de oxidación de acroleína a anhídrido maleico, deshidrogenación oxidativa de 2-buteno, amoxidación de propileno, etc.) para aliviar problemas debidos al calor generado durante la reacción, puntos calientes, control de la temperatura;

35

- reacciones en las que sólo la parte externa del catalizador desempeña un papel y se usan materiales preciosos (por ejemplo Pt, Pd, Au, Ag, etc.) (por ejemplo, reacción de

monómeros de acetato de vinilo heterogéneos);

- reacciones con alta LHSV (velocidad espacial horaria de líquido), para evitar reacciones colaterales no deseadas, y que es necesario regenerar "ex situ" (por ejemplo, 5 deshidrogenación selectiva de n-parafinas);

El documento EP0542528B1 da a conocer un proceso para la hidroisomerización de cera o alimentaciones cerosas, mediante el uso de un catalizador que comprende un material de núcleo inerte, catalíticamente inactivo tal como alfa o gamma alúmina, que se recubre con 10 una mezcla de boehmita/pseudoboehmita que contiene material catalíticamente activo (platino sobre fluoruro-gamma alúmina); el material catalíticamente activo puede ser, entre otros, metales del grupo VIB, VIIB u VIII, óxidos de metal o sulfuros de metal, así como alúmina-silicato tal como zeolitas naturales o sintéticas. Una vez recubierto, el material de núcleo recubierto se calcina, con el fin de convertir la boehmita/pseudoboehmita en gamma 15 alúmina, dando como resultado por tanto un catalizador que comprende un material de núcleo inerte, recubierto con una corteza de gamma alúmina que incluye el material catalíticamente activo. Alternativamente, el material de núcleo catalíticamente inactivo puede recubrirse con boehmita/pseudoboehmita y esta última calcinarse con el fin de convertirla en gamma alúmina, y luego cargarse con material catalíticamente activo tal como metales del 20 grupo VIB, VIIB u VIII. Es importante resaltar que en la presente divulgación la composición de la capa de corteza difiere de la divulgada en el documento EP0542528B1 puesto que está hecha de una mezcla de un tipo específico de zeolita (NH₄-mordenita) y alúmina cristalina, y no hay fluoruro-alúmina sobre la misma. De hecho, el catalizador de la presente divulgación es el resultado de diferentes etapas específicas secuenciales (véase la figura 6) 25 para obtener un material compuesto de núcleo-corteza respetuoso con el medio ambiente (no corrosivo) con resistencia del desgaste mecánico y alta densidad del material catalíticamente activo (metal(es) platino y/o paladio) en la corteza para la hidroisomerización de cadenas de hidrocarburos lineales cortas en el intervalo de 5 a 12 átomos de carbono.

30 El documento EP0547756B1 divulga un catalizador que comprende un núcleo catalíticamente inerte (γ -alúmina o α -alúmina) recubierto con una capa de boehmita o pseudoboehmita que comprende un material catalíticamente activo que comprende óxido, sulfuro, metal del grupo VIB, VIIB o VIII o mezclas de los mismos, y al menos un activador seleccionado de fósforo, halógeno y boro. La capa de boehmita o pseudoboehmita se 35 somete a una etapa de calcinación con el fin de producir γ -alúmina. Este catalizador puede usarse para la hidroisomerización de ceras y para la mejora de destilados y refinados.

También se han divulgado composiciones catalíticas estratificadas para diferentes tipos de reacciones, por ejemplo procesos de alquilación aromática. Los documentos US2002/0049132A1, US6710003B2 y US6376730B1 divulgan un procedimiento para preparar una composición de catalizador estratificada que comprende un núcleo interno y una capa externa. La capa externa, que comprende una zeolita y un aglutinante, se une al núcleo interno mediante el uso de un agente de unión orgánico. Esto proporciona a la composición de catalizador suficiente resistencia al desgaste mecánico de modo que sea adecuado para su uso en procesos de alquilación aromática (por ejemplo alquilación de benceno a etilbenceno).

El documento GB2451863A divulga catalizadores de núcleo-corteza que comprenden una corteza de zeolita y una corteza que comprende silicalita-1, o alternativamente perovskita, como óxido de metal. Se menciona platino en la descripción.

A pesar del desarrollo de soportes para catalizadores a lo largo de los años, existe todavía la necesidad de ser capaces de realizar reacciones de hidroisomerización de un modo económico.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación se refiere a esferas catalíticas de núcleo-corteza, que son resistentes al desgaste mecánico, y son útiles para catalizar la reacción de hidroisomerización de parafinas normales ligeras, tales como parafinas C5-C12, parafinas C5-C10, parafinas C5-C9, parafinas C5-C8, preferiblemente parafinas C5-C7, más preferiblemente parafinas C5-C6.

En un aspecto de la presente divulgación se proporciona un método para preparar un material compuesto catalítico de núcleo-corteza, que comprende las etapas de:

- a. proporcionar esferas de material portador con un área de superficie BET de 70 a 90 m²/g, tal como se mide mediante la norma ASTM D3663-03, y un volumen de poro total de 0,8 cc/g o menor, tal como se mide mediante la norma ASTM D6761-07, que contienen al menos el 90% en peso de gamma alúmina cristalina;

- 5 b. rodear las esferas con una corteza que comprende NH_4 -mordenita y pseudoboehmita, mediante la aplicación a las esferas de una dispersión o polvo que comprende la NH_4 -mordenita y pseudoboehmita dispersadas, mediante un proceso seleccionado de recubrimiento en lecho fluidizado, método de nebulización, método de rodamiento, rodamiento de recubrimiento de polvo sobre bolas humedecidas, suspensión acuosa peptizada, proceso de sol-gel, mediante el uso de un esferonizador de suspensión o un sistema de pulverización de aire, conteniendo la corteza al menos el 70% en peso de NH_4 -mordenita y hasta el 29,99% en peso de pseudoboehmita, basándose en la formulación en peso de la combinación inicial, en la que la NH_4 -mordenita es una NH_4 -mordenita con una razón de Si/Al molar de 15 a 20;
- 10 c. someter las esferas de núcleo-corteza obtenidas a una etapa de calcinación a una temperatura de 625-650°C;
- 15 d. someter las esferas de núcleo-corteza calcinadas a una etapa de tratamiento con vapor y una etapa de lixiviación con ácido;
- e. secar a una temperatura de entre 90°C y 300°C;
- 20 f. calcinar u oxidar a una temperatura de entre 300°C y 590°C; y
- g. incorporar un componente de platino o paladio en la corteza que comprende zeolita, mediante intercambio iónico o impregnación;
- 25 h. secar a una temperatura de entre 90°C y 300°C;
- i. calcinar u oxidar a una temperatura de entre 300°C y 590°C; y
- 30 j. reducir el componente de platino o paladio con hidrógeno seco que tiene un contenido en agua máximo de 3 vol. ppm.

En la presente divulgación, la adhesión de la zeolita a la esfera de núcleo interno se debe a la adición de pseudoboehmita amorfa, que tras la calcinación cambia a alúmina cristalina para proporcionar la adhesión de la mezcla NH_4 -mordenita-pseudoboehmita a las esferas. La cantidad máxima de la pseudoboehmita en la corteza es de hasta el 29,99% en peso de

35

la combinación inicial de la etapa de nebulización (véase la figura 6).

En un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un material compuesto catalítico de núcleo-corteza que puede obtenerse mediante el método de la presente
5 invención.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para hidroisomerizar parafinas normales, que comprende poner en contacto una alimentación de hidrocarburos que contiene cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos
10 de carbono, con hidrógeno en presencia de un material compuesto catalítico de núcleo-corteza según la presente invención.

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de un material compuesto catalítico de núcleo-corteza según la presente invención para la
15 hidroisomerización de cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1a ilustra la sección transversal de catalizador de hidroisomerización gastado producido mediante extrusión.

La figura 1b muestra una sección transversal de un catalizador de esfera de núcleo-corteza.

25 La figura 2 muestra una realización, en la que se emplea un sistema de nebulización para crear la capa de corteza sobre el núcleo inorgánico refractario esférico. Tras cortar los catalizadores de la presente divulgación por la mitad, se observó que las esferas de alúmina no se impregnaron con la disolución de metal, sino que sólo contenían un recubrimiento de catalizador activo sobre la superficie. Tras 4000 horas de reacción de hidroisomerización,
30 este recubrimiento externo se retenía todavía sin difusión del material activo.

La figura 3 ilustra la conversión de $i\text{-C}_5/\Sigma\text{C}_5$, en % en peso, frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para un catalizador según la presente divulgación, (catalizador 2012-121), a diferentes presiones. Esta figura ilustra que cuando se reduce la presión de trabajo, aumenta la
35 conversión.

La figura 4 ilustra la conversión de i-C5/ Σ C5, en % en peso, frente al número de ciclos, a baja presión, para el catalizador 2012-121. La figura ilustra la alta estabilidad del catalizador y su capacidad para mantener una conversión estable durante al menos 48 ciclos, equivalentes a 4.032 horas de funcionamiento.

5

La figura 5 ilustra la conversión de i-C5/ Σ C5, en % en peso, frente a la temperatura, en °C, para el catalizador 2012-121) a baja presión frente a otros catalizadores de hidroisomerización alternativos. Esta figura ilustra que el uso del catalizador 2012-121) proporciona una mayor conversión que los catalizadores de hidroisomerización alternativos.

10

La figura 6 muestra las etapas de fabricación del catalizador de núcleo-corteza de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

15

Definiciones

En el contexto de la presente invención, el término “aproximadamente” significa +/- el 10%.

20

En la presente invención, el término “alúmina cristalina” se entiende como el cambio del óxido de aluminio amorfo, también denominado pseudoboehmita, a una fase ordenada, denominada alúmina cristalina. Su estructura cristalina específica se confirma normalmente mediante el método de difracción de polvo de rayos X (norma ASTM D4926-06 [reaprobada en 2011]).

25

En el contexto de la presente divulgación, el término “parafinas normales” o “n-parafinas” se refiere cadenas de hidrocarburos saturadas, lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono (C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12), preferiblemente desde 5 hasta 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde 5 hasta 8 átomos de carbono, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 7 átomos de carbono y lo más preferiblemente, 5 ó 6 átomos de carbono. Las parafinas normales de la presente divulgación pueden ser una mezcla de cadenas de hidrocarburos de diferentes longitudes. El contenido global de n-pentano es preferiblemente de al menos el 80% en peso.

30

El término “recubrimiento en lecho fluidizado” describe un proceso en el que se colocan partículas de soporte en un recipiente que tiene una placa porosa en el fondo a través de la

cual pasa un gas inerte. A una determinada velocidad del gas, el lecho se fluidiza, ya no son visibles burbujas de gas y el volumen aumenta considerablemente. En esta situación el lecho de soporte está todavía bien definido, con una fase de gas diferenciada por encima del mismo. En esta fase, las partículas suspendidas se recubren mediante el uso de un sistema
5 de pulverización de aire. (Julian R.H. Ross (2012). Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications. Elsevier B.V. ISBN: 978-0-444-53363-0).

El término “método de nebulización” en el contexto de la presente divulgación describe un proceso de recubrimiento de las esferas de material portador con una suspensión que
10 comprende zeolita, pseudoboehmita y aditivos por medio de un sistema de pulverización de aire.

El término “método de rodamiento” describe el proceso mediante el cual se prepara un catalizador recubierto humedeciendo parcialmente el soporte inerte, tal como las esferas de
15 material portador, con un líquido tal como agua. El soporte parcialmente húmedo se pone en contacto con un polvo de la composición de componentes activos, y el soporte inerte se hace rodar en los componentes activos. El contacto entre el polvo y el soporte inerte puede lograrse colocando el soporte en un recipiente cerrado, haciendo girar el recipiente en un
20 plano inclinado y añadiendo porciones del polvo. Preferiblemente, sustancialmente toda la porción del polvo se recubre sobre el soporte antes de añadir otra porción opcionalmente. (Procedimiento para la preparación de ácidos insaturados a partir de aldehídos insaturados, patente estadounidense 4.910.369, 29 de agosto de 1978).

La frase “rodamiento de recubrimiento de polvo sobre bolas humedecidas” describe el
25 proceso usado para recubrir haciendo girar bolas esféricas humedecidas usando partículas de recubrimiento de polvo mediante mezclado con aire en una pistola de polvo. Los recubrimientos de polvo se trituran hasta 20-100 micrómetros. Los polvos se adhieren a la superficie humedecida de las bolas esféricas formando una capa fina tras el tratamiento de temperatura (etapa de calcinación). (Kansai Paint Co., Ltd., Japan, Coating Terms, marzo de
30 2015).

El término “suspensión acuosa peptizada” describe el proceso mediante el cual zeolita, junto con otros componentes, no permanecen en suspensión en el agua, puede añadirse un ácido (por ejemplo, NO_3H) para obtener una denominada “suspensión acuosa peptizada” que va a
35 emplearse como alimentación del sistema de pulverización de aire.

El término “proceso de sol-gel” describe el proceso en el que nanopartículas sólidas dispersadas en un líquido (un sol) se aglomeran entre sí formando una red tridimensional continua que se extiende por todo el líquido (un gel). (Gel Catalysts and Methods for their Use in Dehydrogenation Processes (patente estadounidense 7.071.371 B2, 4 de julio de 2006)).

El término “recubrimiento con esferonizador de suspensión” describe el proceso de convertir gránulos cilíndricos extruidos en húmedo en esferas lisas, uniformes. Cuando se recubren con un esferonizador, las bolas esféricas preformadas se alimentan a la cuba del esferonizador, formando una “cuerda torcida”. Se vierte una suspensión acuosa que comprende NH_4 -mordenita y pseudoboehmita sobre las bolas esféricas en movimiento para recubrirlas. El grosor del recubrimiento depende del tiempo y la suspensión de formulación. Finalmente las bolas esféricas recubiertas se recogen para someterlas a una etapa de calcinación en seco. (Wolfgang Pietsch (2008), Agglomeration Processes: Fenomena, Technologies, Equipment. Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN: 3-527-30369-3).

El término “sistema de pulverización de aire” describe el proceso de romper y pulverizar una suspensión líquida en gotitas minúsculas (20-50 micrómetros de diámetro) usando aire presurizado para hacer girar las bolas esféricas. La aplicación de la pulverización se realiza mediante una pistola de pulverización de aire usando aire presurizado a 2,5 - 5,5 atm. La alimentación de la suspensión a la pistola se logra o bien mediante fuerzas gravitacionales a partir de una cubeta colocada encima de la pistola, o bien mediante succión a partir de una cubeta colocada debajo de la pistola, o bien presurizando la suspensión. La suspensión líquida se adhiere a la superficie humedecida de las bolas esféricas para formar una capa fina tras las elevaciones del vacío y la temperatura progresivas.

El término “calcinar” o “etapa de calcinación” describe un proceso conocido comúnmente, que en el contexto de la presente divulgación describe la etapa de convertir alúmina amorfa (boehmita/pseudoboehmita) en la corteza del material compuesto de catalizador de núcleo-corteza en alúmina cristalina. La alúmina cristalina sirve como agente adhesivo permanente para adherir la corteza del material compuesto de catalizador de núcleo-corteza al núcleo. (Hydroisomerization of Wax o Waxy Feeds (patente europea 0542528B1, 24 de enero de 1996)).

El término “tratamiento con vapor” o “etapa hidrotérmica” tal como se usa en la presente divulgación describe la desaluminación de zeolitas sin destrucción de la estructura cristalina

usando hidrot ratamiento leve (Scherzer, J., capítulo 10, *The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites, of Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1984). El ejemplo 1 ilustra las condiciones específicas que pueden usarse para llevar a cabo la etapa de tratamiento con vapor.

Los términos “lixiviación de ácido” y “lixiviación de ácido EFAL”, también descritos como etapa de “tratamiento químico” describen el proceso de desaluminación de zeolita y consiste en lixiviar con disoluciones de ácidos minerales (Scherzer, J., capítulo 10, *The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites, of Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1984). Esto se ejemplifica en el ejemplo 1.

En el contexto de la presente invención, el término “intercambio iónico” se entiende como el proceso de adsorción de una o varias especies iónicas en el que la adsorción va acompañada por la desorción simultánea (desplazamiento) de una cantidad equivalente de una de más especies, usado para preparar catalizadores de metal soportados.

En el contexto de la presente invención, el término “impregnación” se entiende como un proceso para la introducción de un metal en un soporte poroso mediante adsorción de una sal de metal a partir de la disolución sobre la superficie del soporte.

Método de preparación

En un aspecto de la presente divulgación se proporciona un método para preparar un material compuesto catalítico de núcleo-corteza, que comprende las etapas de:

- a. proporcionar esferas de material portador con un área de superficie BET de 70 a 90 m²/g, tal como se mide mediante la norma ASTM D3663-03, y un volumen de poro total de 0,8 cc/g o menor, tal como se mide mediante la norma ASTM D6761-07, que contienen al menos el 90% en peso de gamma alúmina cristalina;
- b. rodear las esferas con una corteza que comprende NH₄-mordenita y pseudoboehmita, mediante la aplicación a las esferas de una dispersión que comprende la NH₄-mordenita y pseudoboehmita dispersadas, mediante un

proceso seleccionado de recubrimiento en lecho fluidizado, método de nebulización, método de rodamiento, rodamiento de recubrimiento de polvo sobre bolas humedecidas, suspensión acuosa peptizada, proceso de sol-gel, mediante el uso de un esferonizador de suspensión o un sistema de pulverización de aire, conteniendo la corteza al menos el 70% en peso de NH₄-mordenita y hasta el 29,99% en peso de pseudoboehmita, basándose en la formulación en peso de la combinación inicial, en la que la NH₄-mordenita es una NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 15 a 20;

5

10

c. someter las esferas de núcleo-corteza obtenidas a una etapa de calcinación a una temperatura de 625-650°C;

d. someter las esferas de núcleo-corteza calcinadas a una etapa de tratamiento con vapor y una etapa de lixiviación con ácido;

15

e. secar a una temperatura de entre 90°C y 300°C;

f. calcinar u oxidar a una temperatura de entre 300°C y 590°C; y

20

g. incorporar un componente de platino o paladio en la corteza que comprende zeolita, mediante intercambio iónico o impregnación;

h. secar a una temperatura de entre 90°C y 300°C;

25

i. calcinar u oxidar a una temperatura de entre 300°C y 590°C; y

j. reducir el componente de platino o paladio con hidrógeno seco que tiene un contenido en agua máximo de 3 vol. ppm.

30

La esfera de material portador tiene un área de superficie BET (norma ASTM D3663-03[2008]) de 70 a 90 m²/g, más preferiblemente de 72 a 88 m²/g, todavía más preferiblemente de aproximadamente 77 m²/g. La esfera de material portador tiene un volumen de poro total (norma ASTM D6761-07 [2012]) de 0,8 cc/g o menos, preferiblemente 0,7 cc/g o menos, preferiblemente 0,6 cc/g o menos.

35

Preferiblemente la esfera de material portador comprende al menos el 80% en peso de

alúmina cristalina. Preferiblemente la esfera de material portador comprende al menos el 90% en peso de alúmina cristalina. Preferiblemente la esfera de material portador comprende al menos el 95% en peso de alúmina cristalina.

- 5 La alúmina cristalina de la esfera de material portador es gamma alúmina. Las esferas de gamma alúmina tienen un diámetro relativamente pequeño (es decir, normalmente un diámetro medio de 1,6 mm o menor), una densidad aparente de 0,2 a 0,8 g/cc (lo más preferiblemente de 0,4 a 0,6 g/cc), un volumen de poro total de 0,6 a 0,8 cc/g (lo más preferiblemente $0,7 \pm 0,05$ cc/g) y un área de superficie BET de 10 a 100 m²/g (lo más
10 preferiblemente 80 ± 10 m² /g).

La corteza comprende una zeolita, más particularmente NH₄-mordenita. Tal como se muestra en el ejemplo 3, sorprendentemente el uso de NH₄-mordenita en la etapa b proporciona una conversión superior. Más preferiblemente, tal como se muestra en el
15 ejemplo 1, la zeolita es la NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 15,3, en la que tal como se muestra en el ejemplo 4, tal tipo específico de mordenita proporciona una mayor conversión que otras formas de NH₄-mordenita con una razón de Si/Al inferior.

En el contexto de la presente invención, la NH₄-mordenita se entiende como la forma básica
20 de la mordenita (MOR), zeolita de aluminosilicato que tiene una estructura cristalina ortorrómbica, caracterizada por su sistema de poro pseudomonodimensional (canales de 12MR).

En el contexto de la presente invención, las razones de Si/Al molares son de al menos 15,
25 preferiblemente en el intervalo de 15 a 20, basándose en el método de ICP (plasma acoplado inductivamente). En una realización, la razón de Si/Al molar está en el intervalo de 15-18. En una realización adicional, la razón de Si/Al molar está en el intervalo de 15-17. En aún una realización adicional, la razón de Si/Al molar está en el intervalo de 15-16.

30 La corteza que comprende NH₄-mordenita puede tener un grosor de entre 50 y 300 micrómetros, preferiblemente de entre 100 y 300 micrómetros, más preferiblemente de entre 200 y 300 micrómetros.

Para formar dicha corteza que comprende NH₄-mordenita, pueden añadirse uno o más
35 aditivos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en alúmina, alúmina coloidal, poli(alcohol vinílico) (PVA), 1,2,3-propanotriol, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa y

carboximetilcelulosa.

En una realización, la dispersión o el polvo que comprende la NH₄-mordenita y pseudoboehmita dispersadas es una dispersión y se aplica mediante un proceso
5 seleccionado de recubrimiento en lecho fluidizado, método de nebulización, suspensión acuosa peptizada, proceso de sol-gel, mediante el uso de un esferonizador de suspensión o un sistema de pulverización de aire.

Según una realización preferida, la etapa b) se realiza mediante el método de nebulización.
10 Según este método, las esferas se hacen girar en un recipiente abierto, y se nebulizan NH₄-mordenita, pseudoboehmita y opcionalmente aditivos (1,2,3-propanotriol), dispersados en un líquido, por medio de un sistema de pulverización de aire. Una vez terminada la etapa de nebulización, las esferas de alúmina, recubiertas con una capa delgada rica en NH₄-mordenita, siguen girando durante un determinado periodo de tiempo. Entonces, se
15 transfieren las esferas de núcleo-corteza a un rotavapor rotatorio en donde se elimina el líquido en exceso, usado durante la etapa de nebulización, por medio de algo de calor y vacío. Tras esto, las esferas de núcleo-corteza secadas se someten a un proceso de agitación con el fin de comprobar la adherencia de la capa de corteza a las esferas de núcleo. Pueden obtenerse partículas finas (< 0,425 mm) mediante tamizado, y pesarse para
20 cuantificar el rendimiento del proceso de nebulización.

Preferiblemente, en la etapa b), la razón en peso de esfera de material portador/corteza es de entre 1 y 6, preferiblemente entre 2 y 5, más preferiblemente entre 2,5 y 4.

25 La etapa de calcinación c) se realiza preferiblemente en un secador rotatorio. En esta etapa, la corteza de capa rica en zeolita se permite que se adhiera sustancialmente de manera permanente a las esferas de núcleo debido a la transformación de la pseudoboehmita en gamma-alúmina que tiene lugar a temperaturas superiores a 625°C. Las denominadas esferas de “núcleo-corteza” están listas para las siguientes etapas.

30

La mordenita es una zeolita que tiene una estructura cristalina ortorrómbica. Es altamente sensible al bloqueo de poros debido a su sistema de poros pseudomonodimensional (canales de 12MR).

35 La desaluminación generalmente pretende reducir esta característica generando un sistema de mesoporos y modificar sus propiedades ácidas (número, tipo y fuerza de sitios ácidos)

con el objetivo de optimizar la selectividad, actividad catalíticas. Además, el proceso de difusión mejora y la tendencia a la formación de coque, a través de reacciones de deshidrogenación y ciclación, disminuye. El primer método notificado para la desaluminación de mordenita fue la lixiviación con ácidos fuertes (Scherzer, J., capítulo 10, *The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites, of Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1984). Se observó que altos grados de desaluminación conducían a destrucción parcial de la estructura cristalina y que la estabilización de la estructura cristalina podría lograrse a través de tratamientos hidrotérmicos. Para alcanzar la desaluminación sin destrucción de la estructura cristalina, se usaron hidrotratamiento suave del núcleo-corteza seguido por lixiviación con disoluciones de ácidos minerales. El hidrotratamiento genera una determinada cantidad de alúmina fuera de red (EFAL) y la lixiviación con ácido se encarga de la extracción de EFAL. El resultado final es la formación de mesoporos en la corteza, ayudando a la difusión de reactantes (n-parafinas), hidrógeno y productos, y por tanto aumentando la actividad y estabilidad del catalizador al reducir la producción de gases y la tendencia a acumular coque a altas temperaturas.

El objetivo de la etapa d) es modificar la composición de la corteza, con el fin de aumentar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador de alúmina-NH₄-mordenita de núcleo-corteza.

La etapa de secado e), según una realización particular se realiza durante un periodo de desde 2 hasta 24 horas o más. En otra realización, la etapa de secado h) se realiza durante un periodo de desde 10 hasta 24 horas. En aún otra realización, la etapa de secado h) se realiza durante un periodo de desde 18 hasta 24 horas.

En la etapa f), la esfera de núcleo-corteza se calcina u oxida a una temperatura de 300°C a 590°C, preferiblemente a una temperatura de 350°C a 500°C, preferiblemente en una atmósfera de aire, preferiblemente durante un periodo de 0,5 a 10 horas, más preferiblemente durante de 1 a 5 horas, con el fin de convertir sustancialmente todos los componentes metálicos en la correspondiente forma de óxido.

Preferiblemente el al menos un componente de platino y/o paladio está presente en una cantidad total de desde el 0,01 hasta el 2% en peso, preferiblemente del 0,05 al 1,5% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso basándose en el peso total de platino y/o paladio elemental en el al menos un componente de platino y/o paladio con respecto al

peso total del catalizador de núcleo-corteza.

Preferiblemente al menos el 0,1% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, más preferiblemente de manera esencial todo el componente de platino y/o paladio está presente
5 como platino y/o paladio en el estado metálico elemental con respecto al peso total de componente de platino o paladio. Preferiblemente del 0,1 al 95% en peso del componente de platino y/o paladio está presente como platino y/o paladio en el estado metálico elemental con respecto al peso total del componente de platino y/o paladio. Preferiblemente del 5 al 95% en peso, preferiblemente del 10 al 95% en peso, preferiblemente del 20 al 95% en
10 peso, preferiblemente del 30 al 95% en peso, preferiblemente del 40 al 95% en peso, preferiblemente del 50 al 95% en peso, preferiblemente del 60 al 95% en peso, preferiblemente del 70 al 95% en peso, preferiblemente del 80 al 95% en peso, preferiblemente del 85 al 97% en peso, preferiblemente del 90 al 97% en peso, preferiblemente del 95 al 100% en peso del componente de platino y/o paladio está presente
15 como platino y/o paladio en el estado metálico elemental con respecto al peso total del componente de platino o paladio.

Preferiblemente en la etapa g) el componente de platino y/o paladio se incorpora en la corteza que comprende zeolita mediante coprecipitación, cogelificación, intercambio iónico o
20 impregnación.

Preferiblemente la etapa g) se realiza de modo que la corteza en el material compuesto catalítico de núcleo-corteza resultante del procedimiento según la presente divulgación comprende al menos un componente de platino y/o paladio desde el 0,01 hasta el 2% en
25 peso, basándose en el contenido de platino y/o paladio elemental con respecto al peso total del material compuesto catalítico de núcleo-corteza.

Preferiblemente, el componente de platino y/o paladio se selecciona de ácido cloroplatínico, ácido cloropaládico, cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, tricloruro de platino,
30 tetracloruro de platino hidratado, diclorocarbonildicloruro de platino, dinitrodiaminoplatino, tetranitroplatino (II) de sodio, cloruro de paladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, hidróxido de diaminapaladio (II) y cloruro de tetraaminapaladio (II). Preferiblemente, el componente de platino o paladio es ácido cloroplatínico o ácido cloropaládico. El material compuesto catalítico de núcleo-corteza comprenderá generalmente del 0,01 al 2% en peso
35 del componente de platino o paladio; contenidos preferidos son del 0,05 al 0,5% en peso de metal platino o paladio.

Para realizar la etapa g), por ejemplo puede incorporarse un compuesto de platino y/o paladio soluble en agua, que puede descomponerse, en el material de corteza de una manera relativamente uniforme mediante impregnación. Este componente puede añadirse por ejemplo usando una disolución acuosa de ácido cloroplatínico y/o cloropaládico. Pueden emplearse otros compuestos de platino y/o paladio solubles en agua en disoluciones de impregnación e incluyen cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, tricloruro de platino, tetracloruro de platino hidratado, diclorocarbonildicloruro de platino, dinitrodiaminoplatino, tetranitroplatino (II) de sodio, cloruro de paladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, hidróxido de diaminopaladio (II), cloruro de tetraaminopaladio (II), etc. Se prefiere la utilización de un compuesto de cloruro de platino y/o cloruro de paladio, tal como ácido cloroplatínico y/o cloropaládico.

La etapa de secado h), según una realización particular se realiza durante un periodo de desde 2 hasta 24 horas o más. En otra realización, la etapa de secado h) se realiza durante un periodo de desde 10 hasta 24 horas. En aún otra realización, la etapa de secado h) se realiza durante un periodo de desde 18 hasta 24 horas.

En la etapa i), la esfera de núcleo-corteza se calcina u oxida a una temperatura de 300°C a 590°C, preferiblemente a una temperatura de 350°C a 500°C, preferiblemente en una atmósfera de aire, preferiblemente durante un periodo de 0,5 a 10 horas, más preferiblemente durante de 1 a 5 horas, con el fin de convertir sustancialmente todos los componentes metálicos en la correspondiente forma de óxido.

Según una realización particular, está presente en la etapa g) un ácido fuerte, que tiene una constante de disociación de ácido $pK_a < -1,60$, por ejemplo, pero sin limitarse a, ácido clorhídrico HCl, ácido nítrico HNO₃, ácido yodhídrico HI, ácido bromhídrico HBr, ácido perclórico HClO₄, ácido sulfúrico H₂SO₄, ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico, es decir en la etapa de incorporar el componente de platino o paladio. Esto facilita la distribución uniforme de los componentes metálicos por todo el material de corteza.

Según una realización particular adicional, el método comprende una etapa adicional, que puede realizarse tras la incorporación del componente de platino o paladio en la etapa g y antes, durante o después de la etapa i de calcinación u oxidación de la figura 6), en la que se elimina cualquier componente ácido mediante tratamiento con vapor o con una mezcla de vapor y aire, a una temperatura de 300°C a 590°C. Preferiblemente, la temperatura es de 350°C a 500°C.

Es necesario realizar la etapa de reducción j) antes del uso del material compuesto como catalizador, y en condiciones sustancialmente libres de agua. Esta etapa está diseñada para reducir selectivamente los componentes de platino o paladio al metal correspondiente. Es una buena práctica secar el catalizador oxidado antes de esta etapa de reducción haciendo pasar una corriente de nitrógeno o aire secos a través del mismo a una temperatura de 250°C a 590°C. Preferiblemente, se usa una corriente de hidrógeno sustancialmente puro y seco (por ejemplo H₂ Premier Plus de Air Products, pureza del 99,9995%, <5 vol. ppm de nitrógeno, <3 vol. ppm de H₂O, < 1 vol. ppm de O₂) como agente reductor en esta etapa de reducción. El agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado en condiciones que incluyen una temperatura de 200°C a 650°C, preferiblemente de 400°C a 510°C, y un periodo de tiempo de 0,5 a 10 horas eficaz para reducir sustancialmente todo el platino o paladio al estado metálico elemental, preferiblemente de 3 a 7 horas.

Este tratamiento de reducción puede realizarse *in situ* en el reactor como parte de una secuencia de arranque si se toman precauciones para secar previamente la planta hasta un estado sustancialmente libre de agua y si se usa vapor de hidrógeno sustancialmente libre de agua (< 3 vol. ppm de H₂O).

Material compuesto catalítico

Los materiales compuestos catalíticos de núcleo-corteza resultantes del método de preparación de la invención son útiles en la hidroisomerización de cadenas de hidrocarburos saturadas lineales. Por tanto, un aspecto adicional de la invención se refiere a un material compuesto catalítico de núcleo-corteza que puede obtenerse mediante el método de preparación según la presente invención. Los materiales compuestos catalíticos de núcleo-corteza de la presente invención se caracterizan por tener diferentes propiedades mejoradas en comparación con la técnica anterior. Por ejemplo, tal como se demuestra más adelante en los ejemplos 1 y 3, llevar a cabo el método de preparación de la invención con NH₄-mordenita en lugar de H-mordenita conduce a un material compuesto que tiene una conversión superior en la reacción de hidroisomerización. Aun cuando el método de preparación de la invención incluya varias etapas de calcinación y a pesar del hecho de que la calcinación de NH₄-mordenita *per se* proporciona H-mordenita (tal como se ejemplifica en el ejemplo 3), el método de preparación de la invención conduce no obstante a productos diferentes para NH₄-mordenita y H-mordenita, respectivamente.

35

Método de hidroisomerización

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para hidroisomerizar parafinas normales, que comprende poner en contacto una alimentación de hidrocarburos que
5 contiene cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono, con hidrógeno en presencia de un material compuesto catalítico de núcleo-corteza según la presente invención. Según una realización particular, las parafinas normales que se hidroisomerizan son parafinas normales C₅-C₁₂, preferiblemente parafinas normales C₅-C₁₀, más preferiblemente parafinas normales C₅-C₈, incluso más
10 preferiblemente parafinas normales C₅-C₆. Por ejemplo, la hidroisomerización de n-pentano proporciona iso-pentano, un potenciador del octanaje en formulación de gasolina.

El método de hidroisomerización de la presente invención puede llevarse a cabo en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho en movimiento, un sistema de lecho fluidizado o
15 en una operación de tipo discontinuo. Según una realización particularmente preferida, se prefiere llevarlo a cabo en un lecho fijado. En este sistema, la corriente de alimentación de hidrocarburos se precalienta mediante cualquier medio de calentamiento adecuado hasta la temperatura de reacción deseada y luego se hace pasar a un lecho fijo del catalizador previamente reducido. Los reactantes pueden ponerse en contacto con el lecho de
20 catalizador en flujo hacia arriba, hacia abajo o radial; se prefiere el flujo radial.

Los reactantes, es decir la corriente de alimentación de hidrocarburos y el hidrógeno, pueden estar en la fase líquida, una fase de vapor-líquida mixta o una fase de vapor cuando se ponen en contacto con el catalizador. Según una realización particular, los reactantes
25 están en la fase de vapor.

La presencia de hidrógeno suprime sustancialmente la formación de depósitos carbonosos deficientes en hidrógeno sobre el material compuesto catalítico. Habitualmente, se utiliza hidrógeno en cantidades suficientes para garantizar una razón molar de hidrógeno con
30 respecto a hidrocarburo de 1:1 a 20:1, preferiblemente de 1,5:1 a 10:1.

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de un material compuesto catalítico de núcleo-corteza según la presente invención para la hidroisomerización de cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5
35 hasta 12 átomos de carbono. Preferiblemente, las cadenas de hidrocarburos saturadas lineales tienen desde 5 hasta 9 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 7 átomos de

carbono.

Los siguientes ejemplos de trabajo se introducen para ilustrar el material compuesto catalítico de núcleo-corteza de la presente divulgación y el proceso de hidroisomerización mediante el uso del material compuesto. Estos ejemplos de la presente divulgación pretenden ser ilustrativos y no deben usarse para limitar el alcance de la divulgación.

Ejemplos

Los ejemplos se realizan todos en una planta piloto de hidroisomerización a escala de laboratorio que comprende una bomba de jeringa (Isco, modelo DM500), un precalentador, un reactor, una alimentación de hidrógeno seco, un separador gas-líquido, un medidor de flujo de gas (Ritter) y un tanque de recogida.

En esta planta, se combina la corriente de alimentación (n-pentano o n-hexano) con una corriente de hidrógeno seco (< 3 vol. ppm de H₂O) y la mezcla resultante se precalienta hasta 100-175°C. La mezcla calentada se hace pasar entonces hacia abajo en contacto con el catalizador de núcleo-corteza (7,69 g), que se mantiene como un lecho fijo de esferas de núcleo-corteza catalíticas (14 cc) en el reactor a la presión y temperatura de conversión deseadas (por debajo de 30 bar). Entonces, se extrae la corriente de efluente del reactor, se enfría hasta 100°C y se envía a una válvula de seis vías conectada a la entrada de inyección de un instrumento Bruker GC-FID para análisis continuo. La corriente de efluente restante se hizo pasar a la zona de separación de hidrógeno en la que una fase de gas rica en hidrógeno se separa de una fase líquida rica en hidrocarburos que contiene hidrocarburo(s) isomerizado(s), alimentación sin convertir, y una cantidad minoritaria de productos secundarios de la reacción de hidroisomerización (gases, C1-C4, y C5+ o C6+) que se recogen en un tanque presurizado. La porción de la fase rica en hidrógeno se envía a través de un medidor de flujo de gas a un sistema de combustión por motivos medioambientales de seguridad.

30

Los números de conversión notificados en el presente documento se calculan todos basándose en la desaparición de la corriente de alimentación y se expresan en porcentaje en peso. La temperatura de conversión deseada se refiere en el presente documento a la temperatura promedio de tres termopares internos situados a lo largo del lecho de catalizador. Las presiones notificadas en el presente documento se registran en la salida del reactor.

35

Todos los catalizadores utilizados en estos ejemplos se preparan según el siguiente método preferido, descrito en el ejemplo 1, con modificaciones adecuadas notificadas en cada ejemplo.

5

Ejemplo 1: Preparación del material compuesto catalítico "2012-121"

Esferas de gamma-alúmina de 1/16 pulgadas (1,6/80, área de superficie BET (norma ASTM D3663-03 [2008]): 77 m²/g, volumen de poro total (norma ASTM D6761-07 [2012]) de 0,74
10 cc/g, cristalinidad del 95%) [50 g], proporcionadas por Sasol Germany, se hacen girar en un recipiente abierto, y se nebulizan la NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 15,3 (Conteka) [14 g], pseudoboehmita (SaSol Ger) [2,5 g] y glicerol (Merck AG Ger) [2,0 g] finamente dispersados en agua desionizada [30 g], por medio de un sistema de pulverización de aire (*etapas a y b*). Una vez terminada la etapa de nebulización, las esferas
15 de alúmina, cubiertas por una capa rica en NH₄-mordenita delgada, siguen girando durante un determinado periodo de tiempo. Entonces, las esferas de núcleo-corteza se transfieren a un evaporador rotatorio (rotavapor), donde se elimina el líquido en exceso usado durante la etapa de nebulización, por medio de calor y vacío. Posteriormente, las esferas de núcleo
20 corteza secadas se someten a un proceso de agitación, con el fin de comprobar la adherencia de la capa de corteza a las esferas de núcleo. Se obtienen partículas finas (< 0,425 mm) mediante tamizado y se pesan para cuantificar el rendimiento del proceso de nebulización [96,8% en peso]. Finalmente, las esferas de núcleo corteza se calcinan en un secador rotatorio a una temperatura de 650°C (*etapa c*), con el fin de que la corteza de capa
25 rica en zeolita se adhiera permanentemente a las esferas de núcleo. Las esferas de núcleo-corteza obtenidas se colocan en un reactor tubular y se someten a un tratamiento con vapor a una temperatura de 350°C y durante un periodo de tiempo de una hora C (*etapa d*). La cantidad de alúmina fuera de red (EFAL) generada durante el tratamiento con vapor se extrae sometiendo las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor a un procedimiento de lixiviación con ácido a una temperatura de 60°C y durante un periodo de tiempo de 2 horas
30 C (*todavía etapa d*). Las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor se secan, en un horno rotatorio, secando a 300°C durante 3 horas (*etapa e*) y se calcinan, a 590°C durante 6 horas (*etapa f*). Entonces se logra la impregnación con metal (*etapa g*) en un rotavapor, poniendo en contacto las esferas de núcleo-corteza calcinadas con una disolución acuosa cloroplatínica a una temperatura de 45°C y durante un periodo de tiempo de 60 min. Al final
35 de proceso de impregnación, la disolución acuosa se vuelve transparente y las esferas de núcleo corteza son amarillas. El material compuesto resultante se seca a una temperatura

de 110°C durante un periodo de 24 horas (*etapa h*) y finalmente se calcina o se oxida a una temperatura de 450°C en una atmósfera de aire durante un periodo de 5 horas (*etapa i*), con el fin de convertir sustancialmente todos los componentes metálicos en la correspondiente forma de óxido. El contenido en metal platino es del 0,2% en peso (análisis de absorción atómica) basándose en el peso total de platino elemental con respecto al peso total del material compuesto catalítico de núcleo-corteza. La resistencia al desgaste de los catalizadores se determinó pesando el catalizador y luego agitando vigorosamente el catalizador preparado anteriormente sobre un tamiz de 20 de malla durante tres minutos. La pérdida de peso se consideró perdida en material activo. El porcentaje de pérdida de catalizador activo se determinó restando el peso final de material de catalizador activo en el catalizador del peso original del catalizador activo, dividiendo entre el peso original del catalizador activo y multiplicando por 100.

Una vez que el material compuesto catalítico está dentro del reactor, antes de la reducción (*etapa j*), el catalizador oxidado se seca haciendo pasar una corriente de nitrógeno o aire secos a través del mismo a 300°C. Entonces, se usa una corriente de hidrógeno seco (por ejemplo H₂ Premier Plus de Air Products, pureza del 99,9995%, <5 vol. ppm. de nitrógeno, <3 vol. ppm de H₂O, < 1 vol. ppm de O₂) como agente reductor. El agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado a 500°C y un periodo de tiempo de 5 horas para reducir todo el óxido de platino a su estado metálico elemental.

La figura 3 ilustra la conversión de i-C₅/ΣC₅, en % en peso, frente a la temperatura (°C), para el material compuesto catalítico “2012-121” a diferentes presiones. Esta figura ilustra que la conversión aumenta al disminuir la presión de trabajo.

25

Con respecto al comportamiento de estabilidad, la figura 4 ilustra la conversión de i-C₅/ΣC₅, en % en peso, frente al número de ciclos, a baja presión, para el material compuesto catalítico “2012-121”. La figura muestra que “2012-121” tiene una alta estabilidad, permaneciendo su conversión estable durante al menos 48 ciclos, equivalentes a 4.032 horas.

30

Ejemplo 2: Preparación del material compuesto catalítico “2012-123”

Se preparó el material compuesto catalítico “2012-123” siguiendo el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 1 para el material compuesto catalítico “2012-121”, con la excepción de que se usaron esferas de eta-alúmina (área de superficie BET: 11 m²/g;

35

volumen de poro total: 0,4 cc/g), obtenidas mediante calcinación de esferas de gamma-alúmina de 1,6/80 (Sasol, Ger) a 1095°C, como núcleo interno. Su conversión es menor que en el caso del ejemplo 1 (véase la figura 5).

5 La preparación de este material compuesto catalítico es tal como sigue:

Esferas de eta-alúmina de 1/16 pulgadas (1,6/80, área de superficie BET (norma ASTM D3663-03 [2008]): 11 m²/g, volumen de poro total (norma ASTM D6761-07 [2012]) de 0,50 cc/g [50 g], se hacen girar en un recipiente abierto, y se nebulizan la NH₄-mordenita con una
10 razón de Si/Al molar de 15,3 (Conteka) [14 g], pseudoboehmita (SaSol Ger) [2,5 g] y glicerol (Merck AG Ger) [2,0 g] finamente dispersados en agua desionizada [30 g], por medio de un sistema de pulverización de aire (*etapas a y b*). Una vez terminada la etapa de nebulización, las esferas de alúmina, cubiertas por una capa rica en NH₄-mordenita delgada, siguen girando durante un determinado periodo de tiempo. Entonces, las esferas de núcleo-corteza
15 se transfieren a un evaporador rotatorio (rotavapor), donde se elimina el líquido en exceso usado durante la etapa de nebulización, por medio de calor y vacío. Posteriormente, las esferas de núcleo corteza secadas se someten a un proceso de agitación, con el fin de comprobar la adherencia de la capa de corteza a las esferas de núcleo. Se obtienen partículas finas (< 0,425 mm) mediante tamizado y se pesan para cuantificar el rendimiento
20 del proceso de nebulización [95,1% en peso]. Finalmente, las esferas de núcleo corteza se calcinan en un secador rotatorio a una temperatura de 650°C (*etapa c*), con el fin de que la corteza de capa rica en zeolita se adhiera permanentemente a las esferas de núcleo. Las esferas de núcleo-corteza obtenidas se colocan en un reactor tubular y se someten a un tratamiento con vapor a una temperatura de 350°C y durante un periodo de tiempo de una
25 hora C (*etapa d*). La cantidad de alúmina fuera de red (EFAL) generada durante el tratamiento con vapor se extrae sometiendo las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor a un procedimiento de lixiviación con ácido a una temperatura de 60°C y durante un periodo de tiempo de 2 horas C (*todavía etapa d*). Las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor se secan, en un horno rotatorio, secando a 300°C durante 3 horas (*etapa e*) y se calcinan, a 590°C durante 6 horas (*etapa f*). Entonces se logra la impregnación con metal
30 (*etapa g*) en un rotavapor, poniendo en contacto las esferas de núcleo-corteza calcinadas con una disolución acuosa cloroplatínica a una temperatura de 45°C y durante un periodo de tiempo de 60 min. Al final de proceso de impregnación, la disolución acuosa se vuelve transparente y las esferas de núcleo corteza son amarillas. El material compuesto resultante
35 se seca a una temperatura de 110°C durante un periodo de 24 horas (*etapa h*) y finalmente se calcina o se oxida a una temperatura de 450°C en una atmósfera de aire durante un

periodo de 5 horas (*etapa i*), con el fin de convertir sustancialmente todos los componentes metálicos en la correspondiente forma de óxido. El contenido en metal platino es del 0,2% en peso (análisis de absorción atómica) basándose en el peso total de platino elemental con respecto al peso total del material compuesto catalítico de núcleo-corteza. La resistencia al
5 desgaste de los catalizadores se determinó pesando el catalizador y luego agitando vigorosamente el catalizador preparado anteriormente sobre un tamiz de 20 de malla durante tres minutos. La pérdida de peso se consideró perdida en material activo. El porcentaje de pérdida de catalizador activo se determinó restando el peso final de material de catalizador activo en el catalizador del peso original del catalizador activo, dividiendo
10 entre el peso original del catalizador activo y multiplicando por 100.

Una vez que el material compuesto catalítico está dentro del reactor, antes de la reducción (*etapa j*), el catalizador oxidado se seca haciendo pasar una corriente de nitrógeno o aire secos a través del mismo a 300°C. Entonces, se usa una corriente de hidrógeno seco (por
15 ejemplo H₂ Premier Plus de Air Products, pureza del 99,9995%, <5 vol. ppm. de nitrógeno, <3 vol. ppm de H₂O, < 1 vol. ppm de O₂) como agente reductor. El agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado a 500°C y un periodo de tiempo de 5 horas para reducir todo el óxido de platino a su estado metálico elemental.

20 Ejemplo 3: Preparación del material compuesto catalítico “2012-124”

Se preparó el material compuesto catalítico “2012-124” siguiendo el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 1 para el material compuesto catalítico “2012-121”, con la excepción de que se usó H-mordenita, obtenida mediante calcinación de la misma NH₄-
25 mordenita usada en el ejemplo 1, como componente de zeolita de la capa de corteza externa. Esto es una indicación de que el uso de NH₄-mordenita en la etapa de nebulización proporciona mayor conversión (véase la figura 5).

La preparación de este material compuesto catalítico es tal como sigue:

30

Esferas de gamma-alúmina de 1/16 pulgadas (1,6/80, área de superficie BET (norma ASTM D3663-03 [2008]): 77 m²/g, volumen de poro total (norma ASTM D6761-07 [2012]) de 0,74 cc/g, cristalinidad del 95%) [50 g], proporcionadas por Sasol Germany, se hacen girar en un recipiente abierto, y se nebulizan la H-Mordenita con una razón de Si/Al molar de 15,3 (NH₄-
35 mordenita de Conteka calcinada) [14 g], pseudoboehmita (SaSol Ger) [2,5 g] y glicerol (Merck AG Ger) [2,0 g] finamente dispersados en agua desionizada [30 g], por medio de un

sistema de pulverización de aire (*etapas a y b*). Una vez terminada la etapa de nebulización, las esferas de alúmina, cubiertas por una capa rica en NH_4 -mordenita delgada, siguen girando durante un determinado periodo de tiempo. Entonces, las esferas de núcleo-corteza se transfieren a un evaporador rotatorio (rotavapor), donde se elimina el líquido en exceso
5 usado durante la etapa de nebulización, por medio de calor y vacío. Posteriormente, las esferas de núcleo corteza secadas se someten a un proceso de agitación, con el fin de comprobar la adherencia de la capa de corteza a las esferas de núcleo. Se obtienen partículas finas ($< 0,425$ mm) mediante tamizado y se pesan para cuantificar el rendimiento del proceso de nebulización [95,4% en peso]. Finalmente, las esferas de núcleo corteza se
10 calcinan en un secador rotatorio a una temperatura de 650°C (*etapa c*), con el fin de que la corteza de capa rica en zeolita se adhiera permanentemente a las esferas de núcleo. Las esferas de núcleo-corteza obtenidas se colocan en un reactor tubular y se someten a un tratamiento con vapor a una temperatura de 350°C y durante un periodo de tiempo de una hora C (*etapa d*). La cantidad de alúmina fuera de red (EFAL) generada durante el
15 tratamiento con vapor se extrae sometiendo las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor a un procedimiento de lixiviación con ácido a una temperatura de 60°C y durante un periodo de tiempo de 2 horas C (*todavía etapa d*). Las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor se secan, en un horno rotatorio, secando a 300°C durante 3 horas (*etapa e*) y se calcinan, a 590°C durante 6 horas (*etapa f*). Entonces se logra la impregnación con metal
20 (*etapa g*) en un rotavapor, poniendo en contacto las esferas de núcleo-corteza calcinadas con una disolución acuosa cloroplatínica a una temperatura de 45°C y durante un periodo de tiempo de 60 min. Al final de proceso de impregnación, la disolución acuosa se vuelve transparente y las esferas de núcleo corteza son amarillas. El material compuesto resultante se seca a una temperatura de 110°C durante un periodo de 24 horas (*etapa h*) y finalmente
25 se calcina o se oxida a una temperatura de 450°C en una atmósfera de aire durante un periodo de 5 horas (*etapa i*), con el fin de convertir sustancialmente todos los componentes metálicos en la correspondiente forma de óxido. El contenido en metal platino es del 0,2% en peso (análisis de absorción atómica) basándose en el peso total de platino elemental con respecto al peso total de the material compuesto catalítico de núcleo-corteza. La resistencia
30 al desgaste de los catalizadores se determinó pesando el catalizador y luego agitando vigorosamente el catalizador preparado anteriormente sobre un tamiz de 20 de malla durante tres minutos. La pérdida de peso se consideró perdida en material activo. El porcentaje de pérdida de catalizador activo se determinó restando el peso final de material de catalizador activo en el catalizador del peso original del catalizador activo, dividiendo
35 entre el peso original del catalizador activo y multiplicando por 100.

Una vez que el material compuesto catalítico está dentro del reactor, antes de la reducción (*etapa j*), el catalizador oxidado se seca haciendo pasar una corriente de nitrógeno o aire secos a través del mismo a 300°C. Entonces, se usa una corriente de hidrógeno seco (por ejemplo H₂ Premier Plus de Air Products, pureza del 99,9995%, <5 vol. ppm. de nitrógeno, <3 vol. ppm de H₂O, < 1 vol. ppm de O₂) como agente reductor. El agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado a 500°C y un periodo de tiempo de 5 horas para reducir todo el óxido de platino a su estado metálico elemental.

Ejemplo 4: Preparación del material compuesto catalítico “2012-125”

Se preparó el material compuesto catalítico “2012-125” siguiendo el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 1 para el material compuesto catalítico “2012-121”, con la excepción de que se usó una NH₄-mordenita diferente (razón de Si/Al molar de 14,9 y distribución de tamaño de partícula más amplia) de un proveedor alternativo (Zeolyst USA) como componente de zeolita de la capa de corteza externa. Su conversión es menor que en el caso del ejemplo 1 (véase la figura 5).

La preparación de este material compuesto catalítico es tal como sigue:

Esferas de gamma-alúmina de 1/16 pulgadas (1,6/80, área de superficie BET (norma ASTM D3663-03 [2008]): 77 m²/g, volumen de poro total (norma ASTM D6761-07 [2012]) de 0,74 cc/g, cristalinidad del 95%) [50 g], proporcionadas Sasol Germany, se hacen girar en un recipiente abierto, y se nebulizan la NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 14,9 (Zeolyst USA) [14 g], pseudoboehmita (SaSol Ger) [2,5 g] y glicerol (Merck AG Ger) [2,0 g] finamente dispersados en agua desionizada [30 g], por medio de un sistema de pulverización de aire (*etapas a y b*). Una vez terminada la etapa de nebulización, las esferas de alúmina, cubiertas por una capa rica en NH₄-mordenita delgada, siguen girando durante un determinado periodo de tiempo. Entonces, las esferas de núcleo-corteza se transfieren a un evaporador rotatorio (rotavapor), donde se elimina el líquido en exceso usado durante la etapa de nebulización, por medio de calor y vacío. Posteriormente, las esferas de núcleo-corteza secadas se someten a un proceso de agitación, con el fin de comprobar la adherencia de la capa de corteza a las esferas de núcleo. Se obtienen partículas finas (< 0,425 mm) mediante tamizado y se pesan para cuantificar el rendimiento del proceso de nebulización [94,8% en peso]. Finalmente, las esferas de núcleo-corteza se calcinan en un secador rotatorio a una temperatura de 650°C (*etapa c*), con el fin de que la corteza de capa rica en zeolita se adhiera permanentemente a las esferas de núcleo. Las esferas de núcleo-

corteza obtenidas se colocan en un reactor tubular y se someten a un tratamiento con vapor a una temperatura de 350°C y durante un periodo de tiempo de una hora C (*etapa d*). La cantidad de alúmina fuera de red (EFAL) generada durante el tratamiento con vapor se extrae sometiendo las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor a un procedimiento de
5 lixiviación con ácido a una temperatura de 60°C y durante un periodo de tiempo de 2 horas C (*todavía etapa d*). Las esferas de núcleo-corteza tratadas con vapor se secan, en un horno rotatorio, secando a 300°C durante 3 horas (*etapa e*) y se calcinan, a 590°C durante 6 horas (*etapa f*). Entonces se logra la impregnación con metal (*etapa g*) en un rotavapor, poniendo en contacto las esferas de núcleo-corteza calcinadas con una disolución acuosa
10 cloroplatínica a una temperatura de 45°C y durante un periodo de tiempo de 60 min. Al final de proceso de impregnación, la disolución acuosa se vuelve transparente y las esferas de núcleo corteza son amarillas. El material compuesto resultante se seca a una temperatura de 110°C durante un periodo de 24 horas (*etapa h*) y finalmente se calcina o se oxida a una temperatura de 450°C en una atmósfera de aire durante un periodo de 5 horas (*etapa i*), con
15 el fin de convertir sustancialmente todos los componentes metálicos en la correspondiente forma de óxido. El contenido en metal platino es del 0,2% en peso (análisis de absorción atómica) basándose en el peso total de platino elemental con respecto al peso total de the material compuesto catalítico de núcleo-corteza. La resistencia al desgaste de los catalizadores se determinó pesando el catalizador y luego agitando vigorosamente el
20 catalizador preparado anteriormente sobre un tamiz de 20 de malla durante tres minutos. La pérdida de peso se consideró perdida en material activo. El porcentaje de pérdida de catalizador activo se determinó restando el peso final de material de catalizador activo en el catalizador del peso original del catalizador activo, dividiendo entre el peso original del catalizador activo y multiplicando por 100.

25

Una vez que el material compuesto catalítico está dentro del reactor, antes de la reducción (*etapa j*), el catalizador oxidado se seca haciendo pasar una corriente de nitrógeno o aire secos a través del mismo a 300°C. Entonces, se usa una corriente de hidrógeno seco (por ejemplo H₂ Premier Plus de Air Products, pureza del 99,9995%, <5 vol. ppm. de nitrógeno,
30 <3 vol. ppm de H₂O, < 1 vol. ppm de O₂) como agente reductor. El agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado a 500°C y un periodo de tiempo de 5 horas para reducir todo el óxido de platino a su estado metálico elemental.

Con respecto al rendimiento, la figura 5 ilustra la conversión de i-C₅/ΣC₅, en % en peso,
35 frente a la temperatura, en °C, para el catalizador 2012-121, a baja presión frente a otros catalizadores de hidroisomerización alternativos (ejemplos II, III y IV). Esta figura ilustra que

el catalizador 2012-121 (ejemplo 1) proporciona una mayor conversión que los catalizadores de hidroisomerización alternativos.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un material compuesto catalítico de núcleo-corteza, que comprende las etapas de:

5

a. proporcionar esferas de material portador con un área de superficie BET de 70 a 90 m²/g, tal como se mide mediante la norma ASTM D3663-03, y un volumen de poro total de 0,8 cc/g o menor, tal como se mide mediante la norma ASTM D6761-07, que contienen al menos el 90 % en peso de gamma alúmina cristalina;

10

b. rodear las esferas con una corteza que comprende NH₄-mordenita y pseudoboehmita, mediante la aplicación a las esferas de una dispersión o polvo que comprende la NH₄-mordenita y pseudoboehmita dispersadas, mediante un proceso seleccionado de recubrimiento en lecho fluidizado, método de nebulización, método de rodamiento, rodamiento de recubrimiento de polvo sobre bolas humedecidas, suspensión acuosa peptizada, proceso de sol-gel, mediante el uso de un esferonizador de suspensión o un sistema de pulverización de aire, conteniendo la corteza al menos el 70 % en peso de NH₄-mordenita y hasta el 29,99 % en peso de pseudoboehmita, basándose en la formulación en peso de la combinación inicial, en la que la NH₄-mordenita es una NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 15 a 20;

15

20

c. someter las esferas de núcleo-corteza obtenidas a una etapa de calcinación a una temperatura de 625-650 °C;

25

d. someter las esferas de núcleo-corteza calcinadas a una etapa de tratamiento con vapor y una etapa de lixiviación con ácido;

30

e. secar a una temperatura de entre 90 °C y 300 °C;

f. calcinar u oxidar a una temperatura de entre 300 °C y 590 °C; e

g. incorporar un componente de platino o paladio en la corteza que comprende zeolita, mediante intercambio iónico o impregnación;

35

- h. secar a una temperatura de entre 90 °C y 300 °C;
 - i. calcinar u oxidar a una temperatura de entre 300 °C y 590 °C; y
 - 5 j. reducir el componente de platino o paladio con hidrógeno seco que tiene un contenido en agua máximo de 3 ppm vol.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la NH₄-mordenita de la etapa b) es una NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 15 a 18.
 - 10 3. Método según la reivindicación 2, en el que la NH₄-mordenita de la etapa b) es una NH₄-mordenita con una razón de Si/Al molar de 15,3.
 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la dispersión o el
15 polvo que comprende la NH₄-mordenita y pseudoboehmita dispersadas es una dispersión y se aplica mediante un proceso seleccionado de recubrimiento en lecho fluidizado, método de nebulización, suspensión acuosa peptizada, proceso de sol-gel, mediante el uso de un esferonizador de suspensión o un sistema de pulverización de aire.
 - 20 5. Método según la reivindicación 4, en el que la dispersión que comprende la NH₄-mordenita y pseudoboehmita dispersadas se aplica mediante el método de nebulización.
 - 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la dispersión o el polvo que comprende NH₄-mordenita y pseudoboehmita comprende además uno o más aditivos seleccionados de alúmina coloidal, 1,2,3-propanotriol, poli(alcohol vinílico) (PVA), hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa.
 - 30 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa g) el componente de platino o paladio se selecciona de ácido cloroplatínico, ácido cloropaládico, cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatínico, tricloruro de platino, tetracloruro de platino hidratado, diclorocarbonildicloruro de platino, dinitrodiaminoplatino, tetranitroplatino (II) de sodio, cloruro de paladio, nitrato de
35 paladio, sulfato de paladio, hidróxido de diaminopaladio (II) y cloruro de tetraaminopaladio (II), o una mezcla de los mismos.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que está presente en la etapa g), ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, o cualquier otro ácido que tenga una constante de disociación de ácido $pK_a < -1,60$.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el componente de platino y/o paladio se incorpora en la corteza que comprende zeolita mediante impregnación.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa j) el agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado a una temperatura de 200 °C a 650 °C.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en la etapa j) el agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado durante un periodo de 0,5 a 10 horas.
12. Método según la reivindicación 11, en el que en la etapa j) el agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado durante un periodo de 3 a 7 horas.
13. Material compuesto catalítico de núcleo-corteza que puede obtenerse mediante el método tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Método para hidroisomerizar parafinas normales, que comprende poner en contacto una alimentación de hidrocarburos que contiene cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono, con hidrógeno en presencia de un material compuesto catalítico de núcleo-corteza según la reivindicación 13.
15. Uso de un material compuesto catalítico de núcleo-corteza según la reivindicación 13 para la hidroisomerización de cadenas de hidrocarburos saturadas lineales, que tienen desde 5 hasta 12 átomos de carbono.

Fig. 1

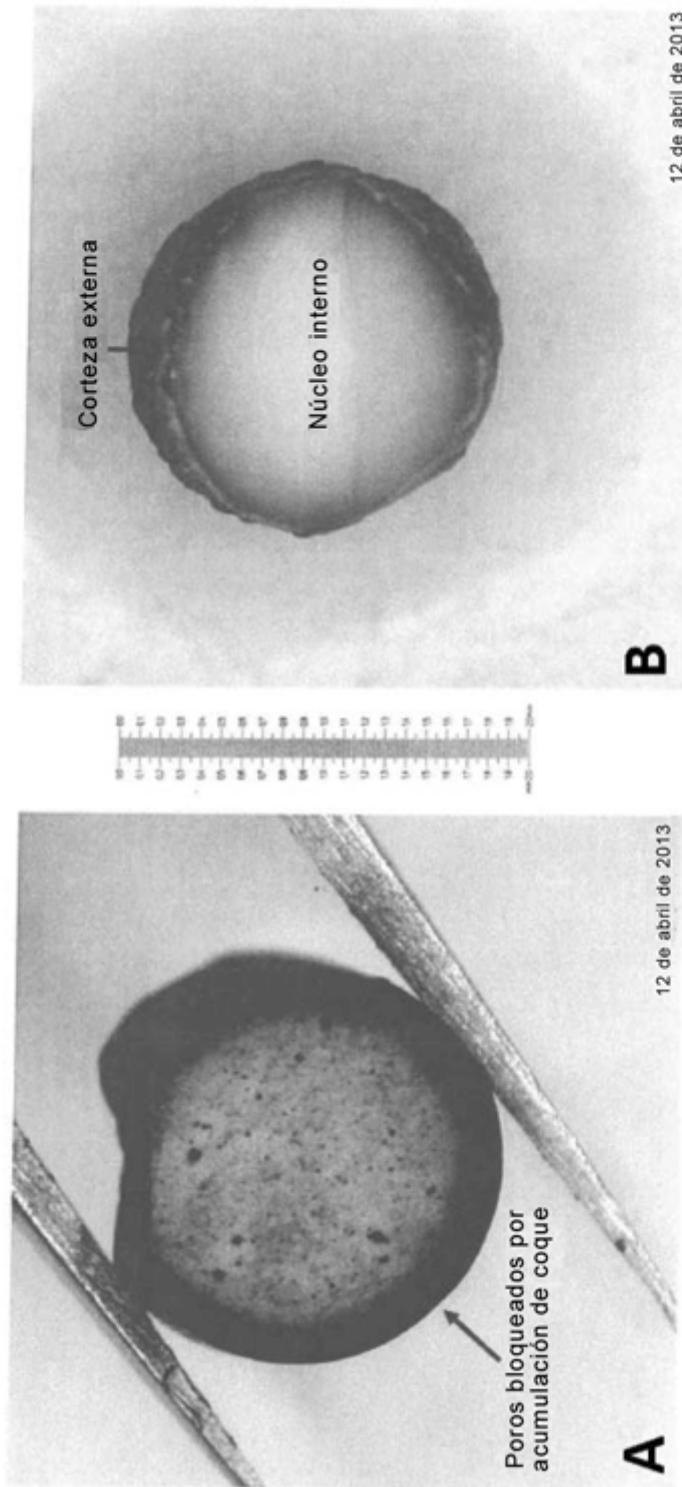


Figura IIb. Catalizador de núcleo-corteza de la presente invención

Figura IIa. - Catalizador macizo envejecido

Fig. 2

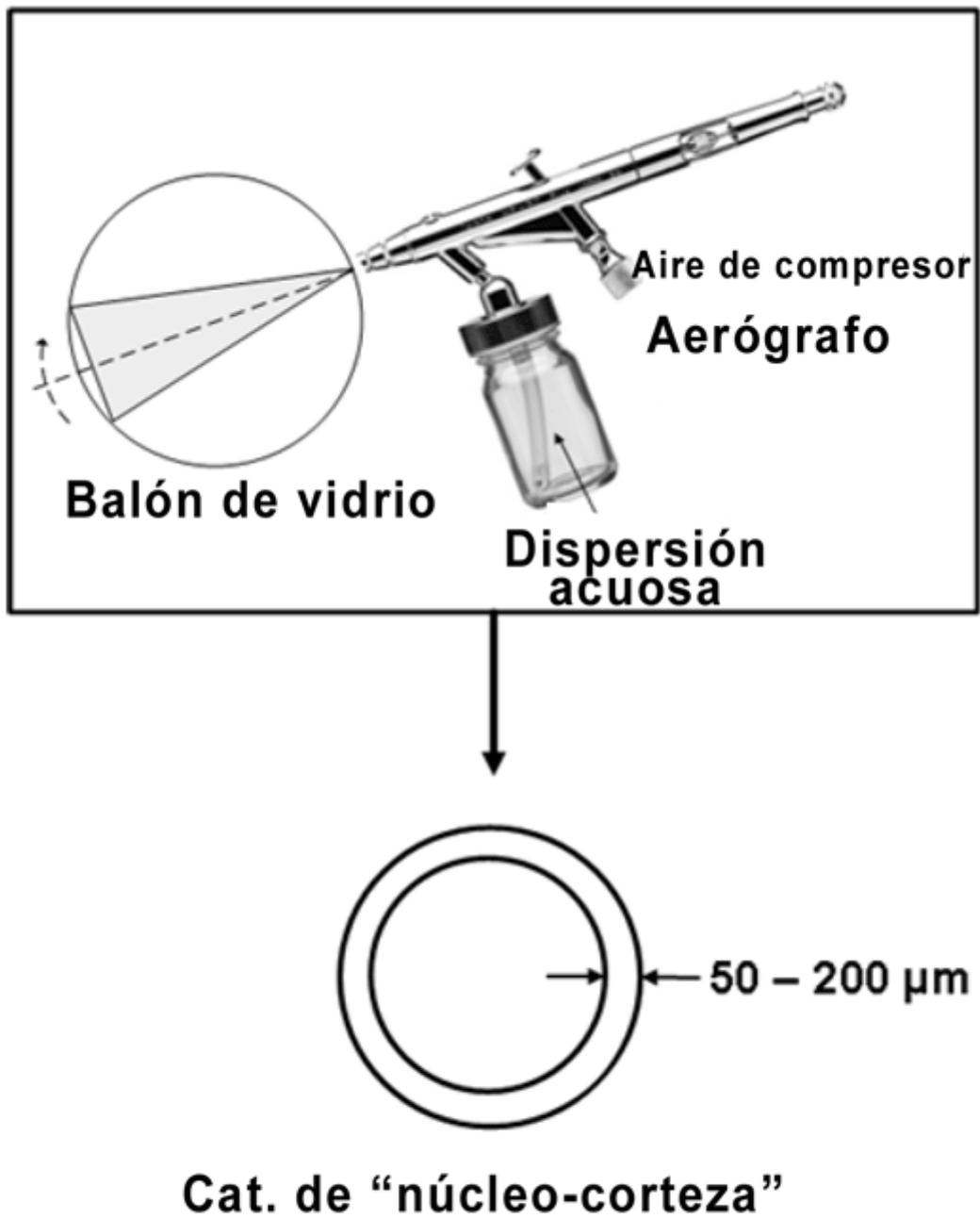


Fig. 3

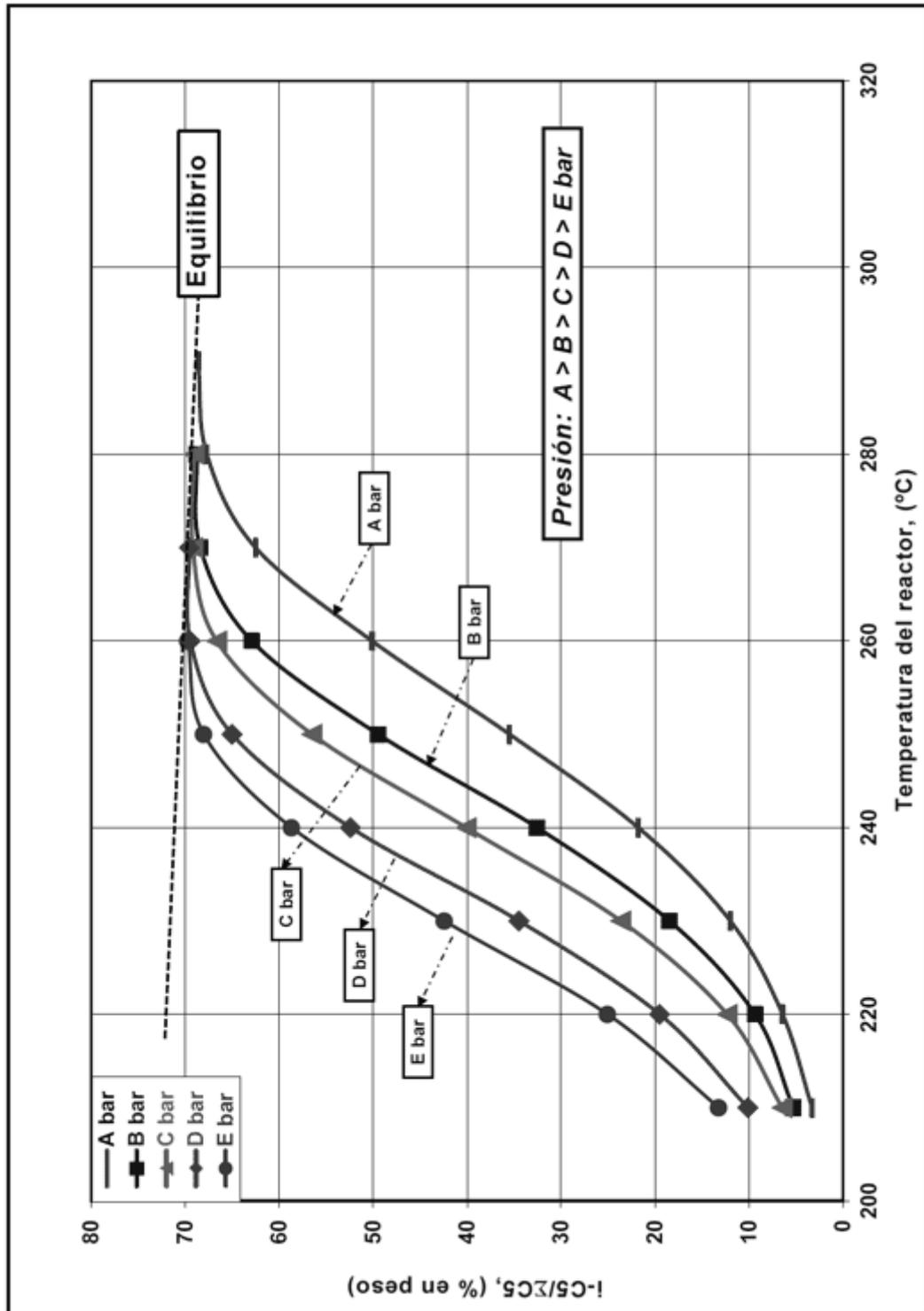


Fig. 4

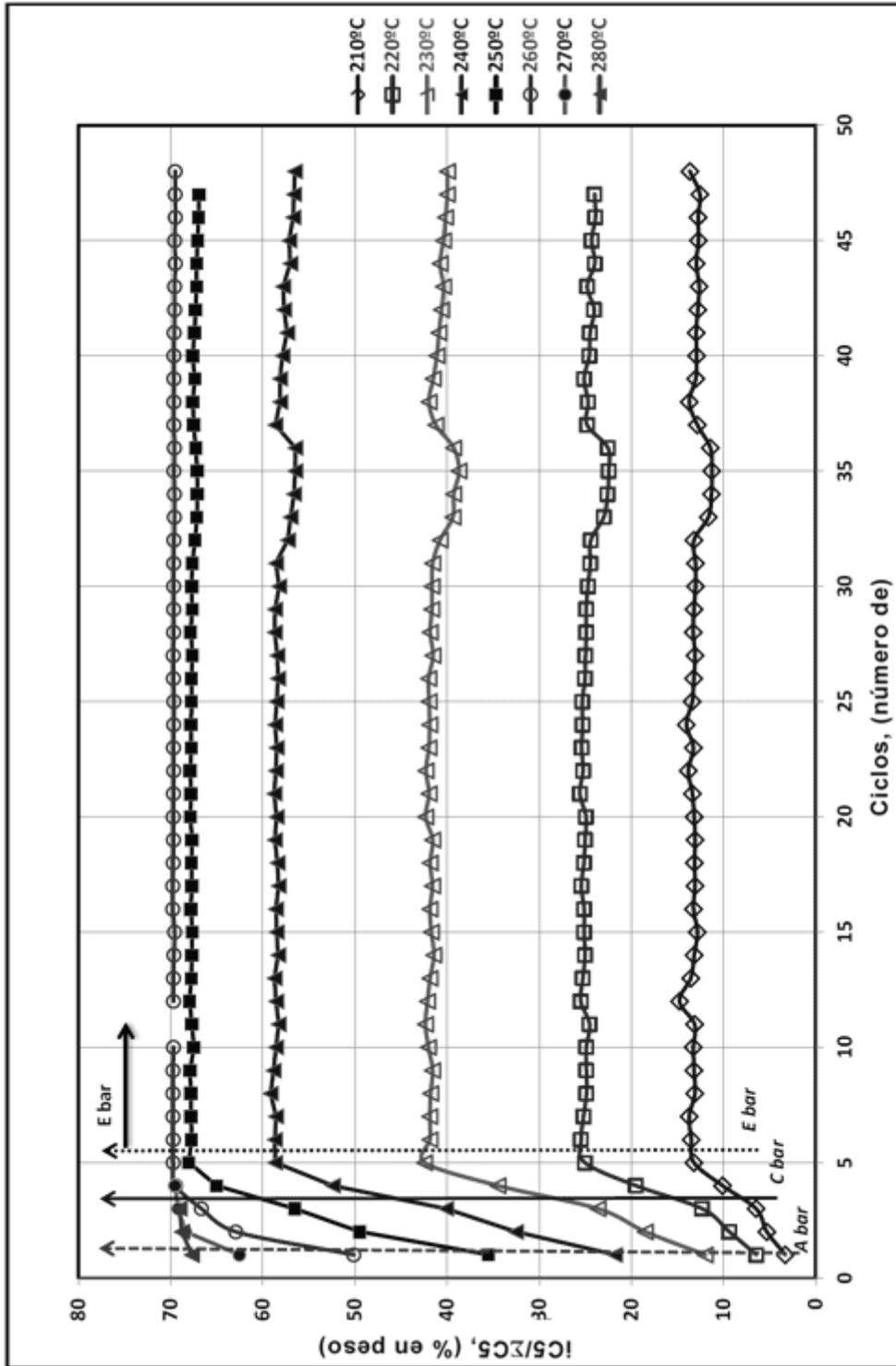


Fig. 5

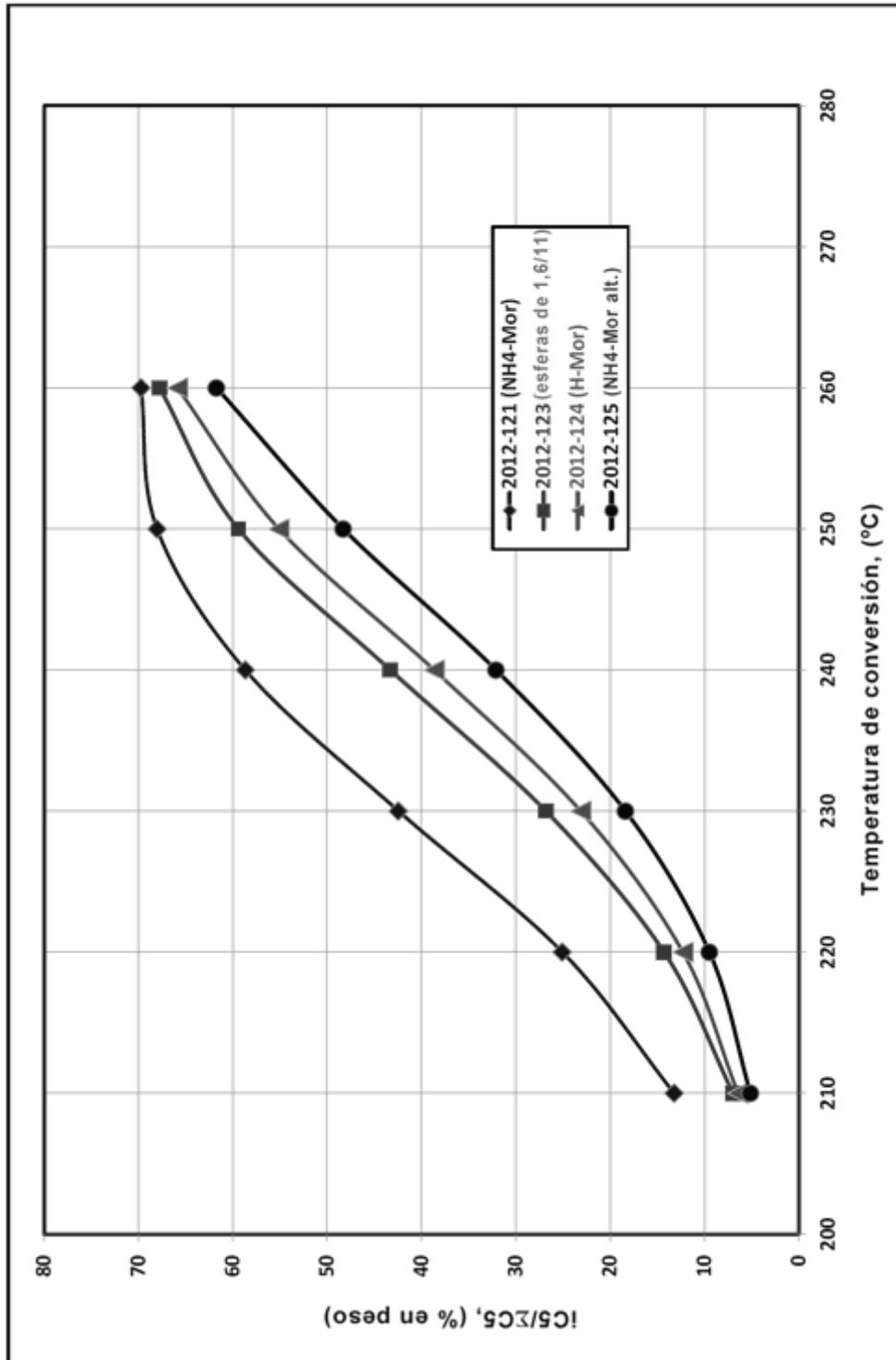


Fig. 6

