

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 507**

51 Int. Cl.:

B01J 29/14 (2006.01)

B01J 29/24 (2006.01)

B01J 29/68 (2006.01)

B01J 29/74 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 49/02 (2006.01)

C10G 45/04 (2006.01)

C10L 1/04 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2014 PCT/US2014/022348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164406**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2014 E 14778971 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2023 EP 2970785**

54 Título: **Procedimiento con catalizadores de hidroisomerización basados en tamices moleculares que contienen FE**

30 Prioridad:
13.03.2013 US 201361778989 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2024

73 Titular/es:
**BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:
**PETROVIC, IVAN;
MOINI, AHMAD;
HEDRICK, SCOTT y
KRAUS, MARTIN**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 959 507 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento con catalizadores de hidroisomerización basados en tamices moleculares que contienen FE

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para efectuar la isomerización de parafinas, incluyendo parafinas normales a partir de fuentes renovables desoxigenadas, en presencia de hidrógeno y un material cristalino de zeolita modificado.

10

Antecedentes de la invención

Hasta ahora se ha sabido que la isomerización de parafinas, tal como n-hexano, en mezclas de equilibrio de isómeros de cadena ramificada, aumenta sustancialmente la clasificación de octano de los hidrocarburos de parafina. Los procedimientos de la técnica anterior que se ocupan de la isomerización de parafina incluyen un procedimiento de fase líquida que utiliza un catalizador que contiene un cloruro de aluminio disuelto en tricloruro de antimonio, que, junto con el HCl formado durante la reacción, son corrosivos. Otro procedimiento, denominado procedimiento Penex, que se ha utilizado para isomerizar fracciones de pentano y hexano de naftas de refinería y gasolinas naturales en presencia de hidrógeno y un catalizador que contiene platino requiere la adición continua a la alimentación de un cloruro orgánico que también produce HCl. Otro proceso implica la reacción de una alimentación de pentano/hexano en presencia de hidrógeno y un catalizador que contiene platino altamente dispersado sobre mordenita de hidrógeno a una presión de 10,34-24,13 bares (150-350 psi) y una temperatura de 204,4 °C a 287,8 °C (400 a 550 °F), con un nivel máximo de agua en la alimentación de 50 ppm. Los procesos anteriores han sido costosos de operar debido a grandes efectos corrosivos atribuibles al uso de catalizadores o subproductos altamente ácidos que surgen del uso de dicho catalizador, requiriendo de este modo un costoso equipo de aleación. Además, los hidrocarburos de humedad y de alto peso molecular usualmente presentes como contaminantes en la materia prima de carga causan el deterioro del catalizador y requieren una sustitución frecuente de los mismos. Otro proceso que se ha llevado a cabo a una temperatura más alta, de 371,1 °C a 426,7 °C (700 a 800 °F) utiliza un catalizador tal como platino sobre una base de sílice-alúmina en presencia de hidrógeno. A las altas temperaturas requeridas, la mezcla de equilibrio de isómeros es tal que el reciclaje sustancial de una porción de la alimentación de parafina es necesario para obtener la mejora deseada en la clasificación de octano.

La patente US-4.374.296 describe un procedimiento para mejorar los hidrocarburos parafínicos normales o cicloparafinas mediante hidroisomerización en presencia de un material cristalino de zeolita porosa altamente sílicea especificado de actividad ácida mejorada que tiene una proporción menor de un metal del grupo VIII combinado con el mismo. Además, la invención descrita en la misma implica hidroisomerización continua de parafinas normales o cicloparafinas durante períodos prolongados de tiempo en presencia de hidrógeno y el catalizador indicado anteriormente para producir una mezcla de isómeros de cadena ramificada que tienen una alta clasificación de octano sin el uso de equipos de aleación resistente a la corrosión o reemplazo frecuente del material catalizador. Además, la invención se dirige a la hidroisomerización de hidrocarburos parafínicos ligeros tales como n-pentano, n-hexano o mezclas de los mismos en presencia de hidrógeno y un catalizador especificado que comprende una zeolita cristalina porosa de actividad ácida mejorada y relación molar e índice de restricción de sílice/alúmina definida y que tiene una proporción menor de platino, soportada en un portador de alúmina en condiciones de reacción especificadas.

Como la demanda de gasóleo aumenta en todo el mundo, existe un interés creciente en fuentes distintas del petróleo bruto para producir gasóleo. Una de estas fuentes no petrolífera es lo que se ha denominado fuentes renovables. Estas fuentes renovables incluyen, pero no se limitan a, aceites vegetales tales como maíz, aceite de palma, colza, canola, aceites de frijol de soya y algas, grasas animales tales como sebo no comestible, aceites de pescado y diversos flujos de residuos tales como grasas amarillas y pardas y barro de alcantarilla. La característica común de estas fuentes es que están compuestas por triglicéridos y ácidos grasos libres (FFA). Ambos compuestos contienen cadenas n-parafina que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Las cadenas de n-parafina en los triglicéridos o en los FFA también pueden ser mono, di o poliinsaturadas. Algunos de los glicéridos de las fuentes renovables pueden ser monoglicéridos o diglicéridos en lugar de o además de los triglicéridos.

Existen informes en la técnica que describen la producción de hidrocarburos a partir de aceites. Por ejemplo, la patente US-4.300.009 describe el uso de zeolitas de aluminosilicato cristalino para convertir aceites vegetales tales como aceite de maíz a hidrocarburos tales como gasolina y productos químicos tales como paraxileno. La patente US-4.992.605 describe la producción de productos hidrocarbonados en el intervalo de ebullición del gasóleo mediante hidroprocesamiento de aceites vegetales tales como la canola o el aceite de girasol. Finalmente, el documento US 2004/0230085 A1 describe un procedimiento para tratar un componente de hidrocarburo de origen biológico mediante hidrodeseoxigenación seguido de isomerización. Típicamente, el oxígeno no deseado se retira de los ácidos grasos o sus ésteres mediante reacciones de desoxigenación. La desoxigenación de bioaceites y grasas, que son aceites y grasas basados en material biológico, para producir hidrocarburos adecuados como productos de gasóleo, puede llevarse a cabo mediante hidroprocesamiento catalítico, tal como hidrocraqueo, pero también pueden utilizarse condiciones de hidrotreamiento más controladas.

65

El documento US 2012/065449 A1 describe catalizadores de hidroisomerización para materias primas biológicas. Asensi y col. (Applied Catalysis A: General, vol. 174, n°. 1-2, noviembre de 1998, páginas a 175) describen la sustitución isomorfa en la zeolita ZSM-22, especialmente el papel de la acidez de la zeolita y el tamaño del cristal durante la isomerización esquelética del n-buteno. El documento EP 0.136.067 A2 se refiere a un método para preparar un material de tamiz molecular sintético que contiene hierro que tiene resistencia a los ácidos a medida y la estructura de ZMS-11. El documento US-5.271.761 se refiere a composiciones de tamiz molecular que tienen una estructura estructural cristalina microcristalina tridimensional de unidades de óxido tetraédricas de AlO_2 , SiO_2 , TiO_2 y/o FeO_2 . El documento US 2002/192156 A1 se refiere a una zeolita MTT que comprende cristales y agregados de cristales con granulometría específica y su uso como catalizador para isomerizar parafinas de cadena lineal.

Actualmente, la catálisis de hidroisomerización implica típicamente un catalizador bifuncional con una función ácida y una función de metal precioso (PM). La acidez usualmente es proporcionada por un componente de tamiz molecular (zeolita, sílice-alumino-fosfatos, etc.), y la función PM a menudo se proporciona con platino depositado sobre el catalizador. Los tamices moleculares utilizados en los catalizadores disponibles actualmente están provistos de un contenido específico de aluminio o sílice para controlar la acidez. Estos catalizadores muestran muy buena actividad, pero también sufren de agrietamiento relativamente alto, de manera que se usa una etapa de pasivación del catalizador que usa moléculas tales como terc-butil amina (TBA) para controlar la acidez y, por lo tanto, mejorar el rendimiento del proceso.

Resumen de la invención

Se ha descubierto que las mejoras marcadas se realizan en un proceso para isomerizar hidrocarburos parafínicos mezclados con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un tamiz molecular de silicato metálico cristalino, que incluye hierro en la estructura cristalina. El material de silicato de zeolita de hierro (Fe) empleado generalmente tendrá un tamaño de poro medio de 3-10 ángstroms de diámetro. En consecuencia, la presente invención se dirige al procedimiento para la hidroisomerización de una corriente de alimentación de hidrocarburo parafínico que comprende poner en contacto dicha corriente de alimentación de hidrocarburo con hidrógeno, y un catalizador que comprende un material catalítico y un componente de matriz, el material de catalizador siendo compuesto de un tamiz molecular de zeolita de silicato metálico cristalino que contiene hierro en la estructura cristalina que tiene un metal del grupo del platino precargado, en donde el tamiz molecular tiene un tamaño de poro de 3 a 10 ángstroms y está asociado con el metal del grupo del platino en ausencia de un componente de matriz y antes de la calcinación de la zeolita y/o la formación del cuerpo del catalizador, y producir un producto que tiene un aumento en los hidrocarburos ramificados en relación con dicha corriente de alimentación, y producir un producto que tiene un aumento en los hidrocarburos ramificados caracterizado porque el dicho silicato metálico tiene una fórmula de estructura molar: $[\text{FeaAl}1-\text{a}]\text{2O}3:(\text{y})\text{SiO}2$ en donde a es al menos 0,5; e y es de 20 a 35.

Breve descripción del dibujo

El dibujo es un gráfico que compara el %de agrietamiento en relación con el punto de enturbiamiento del producto utilizando catalizadores Pt/ZSM-23 y Pt/Fe-ZSM-23.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la fabricación de hidrocarburos a partir de fuentes renovables, tales como aceites/grasas vegetales y aceites/grasas animales, que comprenden una etapa de hidrot ratamiento/desoxigenación y una etapa de isomerización. En particular, la invención se refiere a la transformación de alimentos de base biológica en n-parafinas y convierte las n-parafinas obtenidas en alcanos ramificados de intervalo de gasóleo y de chorro usando isomerización, con alto rendimiento de combustible. Generalmente, la invención se refiere particularmente a la etapa de isomerización mencionada anteriormente para convertir las n-parafinas en alcanos ramificados, que tiene lugar en presencia de hidrógeno y un catalizador de zeolita modificado. El tratamiento y/o la desoxigenación de una materia prima cruda a partir de fuentes renovables es muy conocida en la técnica y no es parte de la presente invención.

Como se ha indicado, la presente invención se refiere a un proceso para producir una corriente de hidrocarburo útil como gasóleo o combustibles para aviones a partir de materias primas no petrolíferas tales como materias primas renovables que se originan en plantas o animales. El término materia prima renovable se entiende que incluye materias primas distintas de las obtenidas del petróleo bruto. Otro término que se ha utilizado para describir esta clase de materia prima es grasas y aceites biorrenovables. Las materias primas renovables que pueden utilizarse en la presente invención incluyen cualquiera de las que comprenden glicéridos y ácidos grasos libres (FFA). La mayoría de los glicéridos serán triglicéridos, pero también pueden estar presentes monoglicéridos y diglicéridos. Los ejemplos de estas materias primas renovables incluyen, pero no se limitan a, aceite de canola, aceite de maíz, aceites de soja, aceite de colza, aceite de frijol de soja, aceite de colza, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de mostaza, aceite de semilla de algodón, aceite de jatrofa, aceite de camelina, aceite de arándano, sebo, grasas amarillas y pardas, manteca de cerdo, aceite de ballena, grasas de la leche, aceite de pescado, aceite de algas, aceite de arándano, barro de alcantarilla y similares. Los glicéridos y FFA de la grasa vegetal o animal típica contienen

5 cadenas de hidrocarburos alifáticos en su estructura, que tienen aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono con una mayoría de las grasas y aceites que contienen altas concentraciones de ácidos grasos con 16 y 18 átomos de carbono. También pueden utilizarse mezclas o alimentaciones conjuntas de materias primas renovables e hidrocarburos derivados del petróleo como materia prima. Otros componentes de la materia prima que pueden utilizarse, especialmente como componente de la alimentación conjunta en combinación con las materias primas enumeradas anteriormente, son los aceites de motor usados y los lubricantes industriales, las ceras de parafina usadas, los líquidos derivados de la gasificación del carbón, la biomasa, el gas natural seguido de una etapa posterior de licuefacción como la tecnología Fischer-Tropsch, los líquidos derivados de la despolimerización, térmica o química, de residuos plásticos como el polipropileno, el polietileno de alta densidad y el polietileno de baja densidad; y otros aceites sintéticos generados como subproductos de procesos petroquímicos y químicos. Las mezclas de las materias primas anteriores también pueden utilizarse como componentes de alimentación conjunta. Una ventaja de utilizar un componente de alimentación conjunta es la transformación de lo que se ha considerado un producto de residuos de un proceso basado en petróleo u otro proceso en un componente de alimentación conjunta valioso al proceso actual. Debe entenderse que el proceso de esta invención dirigido a la hidroisomerización de n-alcenos con la zeolita modificada con hierro de esta invención también se aplica a las alimentaciones a base de petróleo.

La materia prima renovable se hace fluir a una primera zona de reacción de hidrotreamiento que comprende uno o más lechos catalizadores en uno o más reactores para eliminar contaminantes, así como proporcionar desoxigenación. Los catalizadores de hidrogenación e hidrotreamiento son cualquiera de los muy conocidos en la técnica, tales como níquel o níquel/molibdeno dispersos sobre un soporte de área de superficie alta. Otros catalizadores de hidrogenación incluyen uno o más elementos catalíticos de metal noble dispersos en un soporte de área de superficie alta. Los ejemplos no limitativos de metales nobles incluyen Pt y/o Pd disperso en gamma-alúminas o carbón activado.

Los catalizadores enumerados anteriormente también son capaces de catalizar la descarboxilación, descarbonilación y/o hidrodeseoxigenación de la materia prima cruda para eliminar el oxígeno. La descarboxilación, descarbonilación e hidrodeseoxigenación se denominan colectivamente en la presente memoria reacciones de desoxigenación.

La presente invención utiliza catalizadores que comprenden un tamiz molecular que contiene Fe en la hidroisomerización de una corriente de alimentación de hidrocarburo nC_8+ tal como se obtiene a partir de una fuente renovable cruda como se ha descrito anteriormente. La corriente de alimentación de hidrocarburo nC_8+ se pone en contacto con un catalizador específico como se describe a continuación en condiciones de hidroisomerización que incluyen temperaturas de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 °C, y presiones de aproximadamente 27,58 a aproximadamente 137,90 bares (aproximadamente 400 a aproximadamente 2000 psig).

Generalmente, las corrientes de alimentación adecuadas para usar en el presente procedimiento son corrientes de alimentación de hidrocarburos nC_8+ que ebulen en el intervalo de aproximadamente 230 a aproximadamente 570 °C, preferentemente aproximadamente 370 a aproximadamente 540 °C, y con mayor preferencia aproximadamente 400 a aproximadamente 500 °C. El producto que se forma es un gasóleo o combustible para aviones que tiene un punto de enturbiamiento de 0 °C a -65 °C. Generalmente, el producto gasóleo tendrá un punto de enturbiamiento de -10 °C a -50 °C, mientras que el combustible para aviones tendrá un punto de enturbiamiento de -25 °C a -65 °C.

Los catalizadores que contienen hierro modificados utilizados en el presente proceso comprenden tamices moleculares de silicato metálico cristalino que tienen una composición estructural que implica la siguiente relación molar:



en donde X es hierro, X¹ es aluminio, a es al menos 0,5; Y es silicio; e y es de 20 a 35. Preferentemente, a es al menos 0,6, con mayor preferencia al menos 0,75, y con máxima preferencia más de 0,90. En la forma como se sintetiza, el material cristalino tiene una fórmula, sobre una base anhidra y en términos de moles de óxidos por y moles de YO₂, de la siguiente manera: (0,05 a 1,0)M₂O:(0 a 75)R:Z₂O₃:(y)YO₂

en donde M es un catión de metal alcalino, R es un agente de dirección orgánico específico y Z es una mezcla de X y X¹ como se ha descrito anteriormente. También y es como se ha descrito anteriormente. Los componentes M y R se asocian con el material como resultado de su presencia durante la cristalización, y se retiran fácilmente mediante métodos de poscristalización más particularmente descritos a continuación en la memoria.

Los tamices moleculares de silicato metálico útiles en esta invención son zeolitas que contienen hierro en la estructura cristalina. Los métodos para fabricarlos están patentados y son conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos de tamices moleculares útiles incluyen zeolitas tales como ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, zeolita beta, MCM-22 y faujasita. Los silicatos metálicos tales como mordenita y ferrierita también son útiles.

La zeolita ZSM-23 y otras zeolitas pueden prepararse adecuadamente a partir de una solución que contiene fuentes de un óxido de metal alcalino, preferentemente óxido de sodio, fuentes de catión que contienen nitrógeno, preferentemente pirrolidina, un óxido de aluminio y óxido de silicio y agua que tiene la composición apropiada, en términos de relaciones molares de óxidos, como se conoce y describe en las patentes mencionadas anteriormente.

Según esta invención, al menos una parte de los óxidos de aluminio se reemplaza con óxidos de hierro, de modo que el hierro se incorpora en la posición de estructura tetraédricamente coordinada de la zeolita.

5 La composición para la síntesis de zeolitas sintéticas puede prepararse utilizando materiales, que pueden suministrar el óxido apropiado. Dichas composiciones incluyen aluminatos, alúmina, ferrieritas, óxidos férricos o ferrosos, silicatos, hidrosol de sílice, gel de sílice, ácido silícico e hidróxidos. Se entenderá que cada componente de óxido utilizado en la mezcla de reacción para preparar las zeolitas puede suministrarse por uno o más reactivos esenciales y pueden mezclarse entre sí en cualquier orden. Por ejemplo, cualquier óxido puede suministrarse mediante una solución acuosa, hidróxido de sodio o mediante una solución acuosa de un silicato adecuado; el catión derivado de pirrolidina puede ser suministrado por pirrolidina o una sal de este. Se pueden utilizar otros moldes orgánicos que contienen nitrógeno como se conoce en la técnica para proporcionar la zeolita deseada. La mezcla de reacción se puede preparar de forma discontinua o continua. El tamaño de cristal y el tiempo de cristalización de la composición de zeolitas variarán con la naturaleza de la mezcla de reacción empleada.

15 La presente invención, por lo tanto, se dirige al uso de tamices moleculares isomórficos (Fe para Al), es decir, hierro (Fe) en la posición de estructura tetraédricamente coordinada en lugar del aluminio (Al) típico, en los catalizadores de hidroisomerización. La sustitución de hierro en la estructura permite la modificación de las propiedades del ácido molecular y, como resultado, proporciona un catalizador con propiedades superiores cuando se compara con los catalizadores disponibles actualmente. Las ventajas de rendimiento de los catalizadores de esta invención incluyen un rendimiento aumentado (agrietamiento inferior) y una distribución de producto más favorable (productos más derivados). Además, los catalizadores de esta invención no requieren un tratamiento de pasivación para controlar la acidez, lo que simplifica el proceso de hidroisomerización. Los ejemplos de uso comercial incluyen, por ejemplo, campo emergente de biodiésel avanzado y producción de combustible de chorro biológico a partir de una variedad de materias primas tales como aceites vegetales procesados, grasas animales y biomasa, como se ha descrito anteriormente.

25 Los catalizadores de esta invención comprenden un material catalítico y un componente de matriz. El material catalítico está compuesto por un tamiz molecular que tiene un metal del grupo del platino precargado. El material catalítico y el componente de matriz se procesan juntos para formar el catalizador de hidroisomerización. La referencia a "precargado" significa que el tamiz molecular se impregna o se asocia de otra manera con el metal del grupo del platino en ausencia de un componente de matriz y antes de la calcinación de la zeolita y/o la formación de un cuerpo del catalizador. Se ha descubierto que la precarga de un metal del grupo del platino, tal como platino, antes de mezclar con el componente de la matriz y formar el cuerpo del catalizador da como resultado un catalizador de hidroisomerización altamente eficaz, lo que da como resultado excelentes rendimientos para el gasóleo. Si se desea, también se puede colocar un metal del grupo del platino en la matriz.

35 El catalizador puede comprender una cantidad general de metal del grupo del platino que es el total de la cantidad del metal del grupo del platino precargado y la cantidad del metal del grupo del platino basado en matriz. En una o más realizaciones, el metal del grupo del platino se concentra sobre el tamiz molecular. Es decir, la mayoría del metal del grupo del platino presente en el catalizador de hidroisomerización en su totalidad se ha asociado con el tamiz molecular. En una realización, el 100 % en peso del metal del grupo del platino se asocia con el tamiz molecular. En una o más realizaciones, del 51 al 99 % en peso del metal del grupo del platino general se ubica en el tamiz molecular y del 1 al 49 % en peso del metal del grupo del platino general se ubica en la matriz. Otras realizaciones proporcionan que 99 %, 95 %, 90 %, 85 %, 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 % o incluso 51 % en peso del metal del grupo del platino se asocia con el tamiz molecular.

45 En otra realización, el catalizador además comprende un promotor que puede mejorar la actividad del catalizador, tal como un metal base. Los metales base ilustrativos incluyen níquel, cobre, hierro y estaño. El metal base puede estar presente en una cantidad en el intervalo del 0,1 al 20,0 % (o del 0,1 al 10 %, o del 0,1 al 3 %) en peso del catalizador (tamiz molecular).

50 En una o más realizaciones, el metal del grupo del platino precargado comprende platino, paladio, rodio, rutenio o combinaciones de los mismos. Una realización detallada proporciona que el metal del grupo del platino precargado comprende platino que está presente en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 10, preferentemente 0,5 a 2,0 %, y más preferentemente 0,1 a aproximadamente 1,0 % en peso del catalizador (tamiz molecular).

55 El componente de matriz o aglutinante, es uno que se une con el tamiz molecular precargado para formar el material catalítico. El componente de matriz puede comprender una sílice, una alúmina o combinaciones de las mismas. En una realización detallada, el componente de matriz se basa en un material seleccionado del grupo que consiste en: un sol de sílice, una alúmina hidroxilada, una alúmina calcinada, un aluminofosfato, una sílice y combinaciones de los mismos. La alúmina hidroxilada puede seleccionarse del grupo que consiste en boehmita, pseudo boehmita o boehmita gelatinosa, diásporo, nordstrandita, bayerita, gibbsita, alúmina que tiene grupos hidroxilo añadidos a la superficie y mezclas de los mismos. La alúmina calcinada puede seleccionarse del grupo que consiste en gamma, delta, theta, kappa y rho alúmina.

65

En una o más realizaciones, el tamiz molecular precargado está presente en una cantidad en el intervalo de 20-90 % en peso del catalizador de hidroisomerización y el componente de matriz está presente en una cantidad en el intervalo de 80-10 % en peso del catalizador de hidroisomerización.

5 En otro aspecto, un catalizador de hidroisomerización comprende un tamiz molecular y un componente de matriz para procesar una alimentación de base biológica en un biocombustible preparado mediante el proceso de sintetizar un tamiz molecular; purificar el tamiz molecular; asociar el tamiz molecular con un metal del grupo del platino en ausencia del componente de la matriz para formar el tamiz molecular precargado antes de la formación de un cuerpo del catalizador; mezclar el tamiz molecular precargado con el componente de la matriz para formar una mezcla; procesar la mezcla para formar un cuerpo del catalizador; y secar y calcinar el cuerpo del catalizador para formar el catalizador de hidroisomerización.

15 La etapa de asociar el tamiz molecular con un metal del grupo del platino puede lograrse mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, un metal del grupo del platino puede asociarse con el tamiz molecular mediante impregnación. La referencia a "impregnación" significa que un material se empapa con una solución que contiene metal precioso. En algunas realizaciones, la impregnación de metales del grupo del platino se logra mediante una humedad incipiente. En otras realizaciones, la impregnación se logra mediante intercambio iónico, donde hay un intercambio de iones metálicos del grupo del platino con un catión del tamiz molecular. En otras realizaciones más, el tamiz molecular se procesa tanto por la humedad incipiente como por el intercambio iónico. Las soluciones coloidales de platino también se pueden impregnar en el tamiz molecular. Mediante la impregnación del tamiz molecular con el metal del grupo del platino en ausencia del componente de la matriz y antes de la formación del cuerpo del catalizador, el metal puede concentrarse en el tamiz molecular en lugar de sobre una mezcla del tamiz molecular y el componente de la matriz. En algunas realizaciones, sin embargo, puede ser deseable proporcionar el componente de la matriz con un metal del grupo del platino asociado también al mismo. Esta asociación con el componente de la matriz se puede realizar según se desee durante el proceso de fabricación. Por ejemplo, el componente de la matriz puede impregnarse por delante del tiempo, tal como antes de mezclarse con el tamiz molecular precargado. Otra alternativa es asociar el metal del grupo del platino con el cuerpo del catalizador en su totalidad (tanto el tamiz molecular precargado como el componente de la matriz) una vez calcinado el cuerpo del catalizador.

20 Después de mezclar el tamiz molecular precargado y el componente de la matriz, la mezcla se procesa para formar un cuerpo de catalizador. Una forma preferida de procesar la mezcla es extruirla a través de un orificio de conformación para formar un cuerpo de catalizador extrudido, o extrudido. Otros cuerpos catalíticos pueden conformarse en esferas o cualquier otra formación conveniente.

35 El extrudido se puede secar a una temperatura en el intervalo de 50-250 °C.

El extrudido se puede calcinar a una temperatura en el intervalo de 350-700 °C, preferentemente en el intervalo de 400-550 °C.

40 Los siguientes ejemplos son útiles para comprender la invención pero no describen procesos según la invención.

Ejemplo 1

Este ejemplo expone la formación de Fe-ZSM-23.

45 Los siguientes productos químicos se utilizaron para formar el Fe-ZSM-23.

1. NaOH como gránulos
- 50 2. Ludox AS-40 (sílice)
3. Nitrato de hierro (III) Nonahidrato-Fe (NO₃)₃ * 9 H₂O
4. Pirrolidina al 99 %
- 55 5. Ácido sulfúrico al 96 %
6. Agua desionizada - DIW

60 El gel resultante tuvo una composición con un 6,5 % de contenido de sólidos y la relación de los materiales utilizados en la preparación del gel puede expresarse como:

Fe₂O₃: 77 SiO₂: 15,4 Na₂O: 35 Pirrolidina: 15 H₂SO₄: 3441 H₂O

65 Procedimiento

Solución 1: En un revestimiento de teflón limpio de 600 cc se añadieron 7,9 g de gránulos de NaOH. A continuación, se introdujeron 306,4 g de agua desionizada (DI) en los gránulos de NaOH y se mezclaron hasta que los gránulos de NaOH se disolvieron por completo. A esta solución, se añadieron 73,7 g de Ludox AS-40 durante un período de 5 minutos mediante mezclado. La solución se volvió lechosa, de color blanco.

Solución 2: Al mismo tiempo, se preparó la solución 2 disolviendo 5,2 g de nitrato de hierro (III) nonahidrato en 43,6 g de agua desionizada mediante agitación. La solución se volvió brillante, de color naranja claro. Una vez que el nitrato de hierro (III) nonahidrato se disolvió completamente, se pesaron 15,8 g de pirrolidina 99 % y se añadieron a la solución de nitrato de hierro (III)/agua desionizada mediante agitación.

A continuación, la solución 2 se añadió a la solución 1 que contenía NaOH/Ludox AS-40/agua desionizada durante un período de 15 minutos. La solución de gel blanco lechoso anterior se convirtió en un color de óxido parduzco claro y se espesó, pero permaneció fluido. El pH fue ~13,8.

Se realizó un ajuste del pH añadiendo lentamente 7,8 g de H al 96 % H₂SO₄ gota a gota utilizando una pipeta de plástico.

Tras finalizar esta etapa, se dejó mezclar el gel durante 30 minutos adicionales. Se midió el gel y se midió el pH. El pH del gel fue ~13,0. El gel se cargó en el autoclave. Se cerró adecuadamente y se comprobó la estanqueidad a presión con gas nitrógeno. El gas nitrógeno se liberó después de comprobar que no había fugas.

La cristalización de la mezcla anterior se realizó como sigue: La temperatura se elevó hasta 170 °C en 8 horas, y se mantuvo a 170 °C durante 50 horas. La velocidad de agitación fue de 500 rpm. Una vez completada la síntesis, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y la autoclave se abrió para eliminar su contenido.

El producto se recuperó mediante filtración utilizando un embudo Buchner y se colocó en una matraz. Después, la torta de filtro se colocó en un horno de secado y se secó durante la noche a 85 °C.

Ejemplo 2

Las muestras de zeolita ZSM-23 preparadas según los procedimientos del Ejemplo 1 se probaron de la siguiente manera: La Tabla 2 muestra los resultados de la TPD (desorción programada de temperatura) de amoníaco de dos muestras de Fe-ZSM-5, una que tiene un Si/Fe~40, y la otra de un control de Si/Fe~35 y de Al-ZSM-23. La TPD de amoníaco proporciona información sobre el número de sitios ácidos (volumen de amoníaco desorbido) y aproximadamente la resistencia relativa de los sitios (temperatura de desorción más alta ~ sitios de ácido más fuerte). Los resultados presentados en la Tabla 1 muestran que, la temperatura de desorción de pico I para Fe-ZSM-5 es aproximadamente la misma que para Al-ZSM-23, pero para el Pico II, la temperatura de desorción para Fe-ZSM-5 se reduce en aproximadamente 60-80 °C en comparación con Al-ZSM-23. Esto implica sitios de ácido relativamente más débiles en Fe-ZSM-23.

Tabla 1. Desorción de temperatura de amoníaco

Zeolita	Si / Al(Fe)	Pico I		Pico II		Cantidad desorbida total de NH ₃ (ml/g)
		Temperatura (°C)	NH ₃ desorbido (ml/g)	Temperatura (°C)	NH ₃ desorbido (ml/g)	
Al-ZSM-23*	42	190	2,0	368	6,0	8,0
Fe-ZSM-23*	40	187	2,2	331	6,3	8,5
ZSM-23	35	181	2,6	307	7,6	10,2

*) solo comparativo

Ejemplo 3

Se preparó una muestra de zeolita del Fe-ZSM-23 con una relación Si/Fe de ~40 siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. Después de la deshidratación, el polvo de zeolita se desaglomeró usando mortero y mano de mortero, y se asoció con una solución que contiene metal de platino mediante el uso del método de humedad incipiente para lograr 0,7 % en peso de carga de punto de enturbiamiento en el tamiz molecular. A continuación, esta composición se secó a 110 °C. Para preparar un catalizador formado para la prueba, se combinaron 60 partes en peso (agua y libre de agua) del tamiz molecular Fe-ZSM-23 cargado con punto de enturbiamiento con 40 partes en peso (libre de agua)

de aglutinante de alúmina y se mezclaron completamente utilizando mortero con adición de agua y ácido nítrico, hasta que se logró una buena consistencia para la extrusión. A continuación, la mezcla resultante se extruyó utilizando una prensa de extrusión de operación manual de laboratorio a través de una abertura de 0,0625 cm (1/16 pulgadas). Los extrudidos se secaron a 110 °C, se rompieron en piezas de aproximadamente 0,64 cm (¼ pulgadas) y se calcinaron en aire de flujo a 540 °C. La carga total de platino del catalizador final fue 0,42 % en peso.

En condiciones de ensayo típicas, se cargaron 30 cc de catalizador extrudido (0,16 cm, 1/16") en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de aproximadamente 156,845 cm (61,75 pulgadas) de longitud. El propio lecho de catalizador fue de aproximadamente 32,39 cm (12,75 pulgadas) de longitud, mientras que se utilizaron gránulos inertes de alúmina Denstone™ tanto como soporte del lecho como de medio de precalentamiento. El reactor se calentó con un horno eléctrico Thermcraft™ de 3 zonas y se equipó con una sonda térmica que aloja cinco termopares para monitorizar el perfil de temperatura axial a través del lecho. La materia prima líquida consistió principalmente en n-alcanos C₁₅-C₁₈.

Durante los experimentos, se recogieron muestras líquidas del efluente del reactor a través de una bomba de muestras presurizada a tiempos designados/temperaturas de reacción y se analizaron para determinar el punto de enturbiamiento (CP) así como la distribución del producto. El punto de enturbiamiento, o temperatura a la que una mezcla líquida comienza primero a solidificarse, se determinó utilizando un analizador PAC MPP5GS de punto de enturbiamiento. El punto de enturbiamiento puede estar relacionado con la cantidad de especies isomerizadas y craqueadas en el efluente y, por tanto, la actividad del catalizador, es decir, cuanto menor es el punto de enturbiamiento, mayor es el grado de isomerización y/o agrietamiento y mayor es la actividad del catalizador. La distribución del producto se determinó mediante cromatografía de gases (GC) utilizando un GC Agilent 7890 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP-5 (30 m X 0,32 mm X 0,25 µm). La distribución del producto se categorizó típicamente de la siguiente manera: (1) porcentaje de agrietamiento (todos los hidrocarburos ≤ C₁₀), (2) isomerización porcentual (todos los isoalcanos ≥ C₁₁) y (3) rendimiento del gasóleo (todos los hidrocarburos ≥ C₁₁).

Antes de comenzar cada ciclo, el catalizador se redujo durante la noche en el flujo de hidrógeno a 370 °C. A continuación, el reactor se enfrió a ~235 °C y posteriormente se pasivó con terc-butil amina (TBA). El propósito de esta pasivación fue amortiguar la actividad del agrietamiento inicial mediante el bloqueo temporal de sitios ácidos que de otro modo serían utilizados en la reacción. Este procedimiento implicó hacer fluir la alimentación enriquecida con TBA (110 ppm, en base a N) sobre el catalizador a 235 °C y 40,10 bar (580 psig) a una LHSV de 3,5 h⁻¹ durante dos horas y después a una LHSV de 1 h⁻¹ durante 24 horas adicionales. También se utilizó hidrógeno durante la pasivación con un caudal objetivo tal que la relación entre el volumen de H₂ y el de alimentación (cc/min estándar de H₂:cc/min de alimentación) fue 313. Esto es equivalente a 469,5 sccm estándar y 156,5 sccm estándar del flujo de H₂ flujo durante las dos horas iniciales y las 24 horas finales, respectivamente. Se utilizó pretratamiento de TBA en todos los experimentos, salvo que se indique lo contrario.

Al final del procedimiento de pasivación, el reactor se dejó al ralentí bajo presión (40,10 bares, 580 psig) mientras se cambiaba la alimentación enriquecida con TBA por alimentación fresca sin TBA. A continuación, el reactor se calentó a 260 °C donde se volvió a introducir el suministro de TBAF junto con hidrógeno en el reactor a 1 h⁻¹ LHSV y 156,5 sccm estándar, respectivamente. Finalmente, la temperatura de reacción se elevó lentamente durante las siguientes 2-3 semanas de 260 °C a 320 °C (o más en algunos casos). A medida que aumentaba la temperatura, el TBA se desorbía, liberando sitios de ácido que a su vez dio como resultado un aumento de la actividad. A menudo, este aumento en la actividad podría observarse durante varios días en condiciones isotérmicas. Por lo tanto, el período de tiempo mantenido a una temperatura particular varió y dependía del cambio de actividad. Una vez que la relación de cambio en la actividad había disminuido hasta aproximadamente cero, la temperatura aumentó y se mantuvo a ese nuevo valor hasta que la tasa de cambio en la actividad había disminuido de nuevo en consecuencia. En actividades bajas (CP >0 °C), la temperatura se elevó típicamente en incrementos de 5-10 °C. En actividades más altas, la temperatura se elevó típicamente en incrementos de 3-5 °C. El experimento se detuvo cuando los puntos de enturbiamiento alcanzaron valores en el intervalo -35 °C > CP > -40 °C.

En la Figura, la selectividad (es decir, el % de agrietamiento) se mejora para el catalizador de Fe-ZSM-23 hasta el punto de enturbiamiento de -30 °C, aunque la temperatura de reacción utilizando el catalizador que contiene hierro fue 30 °C más caliente que la temperatura del ciclo mediante el uso de aluminosilicato ZSM-23. Otra ventaja fue que la etapa de pasivación con TBA no fue necesaria en el ciclo para el Fe-ZSM-23.

La Tabla 2 compara las áreas del pico de derivación para el producto C₁₁₊ durante los ciclos utilizando el aluminosilicato ZSM-23 y el ZSM-23 que contiene hierro.

Tabla 2

ÁREAS DEL PICO DE DERIVACIÓN		
Punto de enturbiamiento del producto = -20 °C		
Carbón núm.	0,5 % de Pt/ZSM-23 50 % de zeolita	0,42 % de Pt/Fe-ZSM-23 60 % de zeolita
C11	5,00	4,97
C12	6,84	7,53
C13	7,05	8,50
C14	7,66	9,94
C15	54,14	78,40
C16	156,62	213,00
C17	99,57	131,94
C18	241,53	288,86
TOTAL	578,41	743,14

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la hidroisomerización de una corriente de alimentación de hidrocarburo parafínico que comprende poner en contacto dicha corriente de alimentación de hidrocarburo con hidrógeno, y un catalizador que comprende un material catalítico y un componente de matriz, el material de catalizador siendo compuesto de un tamiz molecular de zeolita de silicato metálico cristalino que contiene hierro en la estructura cristalina que tiene un metal del grupo del platino precargado, en donde el tamiz molecular tiene un tamaño de poro de 3 a 10 ángstroms y está asociado con el metal del grupo del platino en ausencia de un componente de matriz y antes de la calcinación de la zeolita y/o la formación del cuerpo del catalizador, y producir un producto que tiene un aumento en los hidrocarburos ramificados en relación con dicha corriente de alimentación, **caracterizado porque** el dicho silicato metálico tiene una fórmula de estructura molar: $[Fe_aAl_{1-a}]_2O_3 \cdot (y)SiO_2$ en donde a es al menos 0,5; e y es de 20 a 35.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde a es más de 0,90 y el silicato de metal es ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, zeolita beta, MCM-22, faujasita, mordenita o ferrierita.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador contiene del 0,01 al 10 % en peso de platino precargado en peso del catalizador.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha corriente de alimentación de hidrocarburo parafínico comprende hidrocarburos nC_8+ .
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde dicha corriente de alimentación de hidrocarburo parafínico se obtiene de la desoxigenación de una materia prima no petrolífera que se origina en plantas y/o animales.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde dicha materia prima no petrolífera comprende glicéridos y ácidos grasos libres.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde dicha materia prima no petrolífera comprende aceite de palma.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho tamiz molecular en la forma tal como se sintetiza tiene una fórmula sobre una base anhidra de la siguiente manera: $(0,05 \text{ a } 1,0)M_2O \cdot (0 \text{ a } 75)R \cdot Z_2O_3 \cdot (y)YO_2$ en donde M es un catión de metal alcalino, R es un agente de dirección orgánico específico y Z es una mezcla de X y X^1 , en donde X es hierro, X^1 es aluminio, Y es silicio e y es de 20 a 35.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho catalizador no se pone en contacto con un pasivador durante dicho contacto.
10. El procedimiento según la reivindicación 3, en donde dicho catalizador contiene además un promotor metálico base.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde dicho promotor metálico base es níquel.
12. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador además comprende un material de matriz y en donde del 51 al 99 % en peso del metal del grupo del platino general es el metal del grupo del platino precargado contenido en dicho tamiz molecular y del 1 al 49 % en peso del metal del grupo del platino general es el metal del grupo del platino basado en matriz ubicado en el material de la matriz.

