



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 297 271**

(51) Int. Cl.:

C10G 45/62 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03808164 .2**

(86) Fecha de presentación : **07.10.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1560897**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

(54) Título: **Sistema catalítico dual para hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch.**

(30) Prioridad: **08.10.2002 US 266369**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

(73) Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

(72) Inventor/es: **Jiang, Zhaozhong;**
Helton, Terry, E.;
Partridge, Randall, D. y
Hoglen, Larry, E.

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Sistema catalítico dual para hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir una cera de Fischer-Tropsch en sustancias base de lubricante. Más particularmente, la presente invención se refiere a la conversión de ceras de Fischer-Tropsch en lubricantes usando sistemas catalíticos de tamices moleculares duales.

10 Antecedentes de la invención

Hay un incentivo económico significativo en la conversión de cera de Fischer-Tropsch (F-T) en sustancias base de lubricante de alta calidad, especialmente aceites de base con propiedades y comportamiento comparables a, o mejores que, los de las poliolefinas (PAO). La mejora de la cera de Fischer-Tropsch descansa tremendamente en la tecnología de isomerización de ceras avanzada, que transforma parafinas lineales en isoparafinas multirramificadas, con un craqueo mínimo.

Los procedimientos para convertir la cera de Fischer-Tropsch en sustancias base de lubricante parafínico son conocidos. Un procedimiento típico es un proceso de dos etapas que hidroisomeriza la cera de Fischer-Tropsch en una mezcla de isoparafinas cerosa en la primera etapa, seguido del desparafinado por disolvente o del desparafinado catalítico de la mezcla de isoparafinas cerosa en la segunda etapa, para eliminar la cera residual y lograr un punto de descongelación diana del lubricante.

Los catalizadores de la hidroisomerización descritos previamente, tales como Pt soportados sobre aluminosilicato amorfo o Zeolita Beta (Beta), normalmente poseen grandes poros que permiten la formación de estructuras ramificadas durante la isomerización parafínica. Los ejemplos de otros tamices moleculares de grandes poros incluyen ZSM-3, ZSM-12, ZSM-20, MCM-37, MCM-68, ECR-5, SAPO-5, SAPO-37 y USY. Sin embargo, estos catalizadores de grandes poros no son suficientemente selectivos para convertir preferentemente ceras parafínicas normales y ligeramente ramificadas en presencia de moléculas de isoparafinas multirramificadas. Como resultado, los productos isoparafínicos derivados de la cera de Fischer-Tropsch contienen a menudo cera residual que es necesario desparafinar a fin de satisfacer los puntos de turbidez o temperaturas de descongelación objetivos del lubricante. El punto de turbidez de un lubricante es la temperatura a la cual comienza a separarse la primera traza de cera, haciendo que el lubricante se ponga turbio o nublado (por ejemplo, ASTM D2500). La temperatura de descongelación de un lubricante es la temperatura a la cual el lubricante y la cera cristalizan juntos como un todo, y no fluyen cuando se vierten (por ejemplo, ASTM D97). El desparafinado se puede lograr usando adicionalmente un proceso de desparafinado por disolvente o un proceso de desparafinado catalítico. El documento WO 99/20720 describe un procedimiento para convertir una cera de Fischer-Tropsch en un aceite lubricante mediante hidroisomerización/hidrodeshparafinado, en presencia de hidrógeno sobre una combinación de Pt/zeolita beta y Pt/ZSM-23.

Los catalizadores de desparafinado más selectivos, usados en el proceso de desparafinado catalítico, tienen estructuras de poros relativamente pequeños, y catalizan la reducción de la temperatura de descongelación del lubricante craqueando selectivamente ceras parafínicas normales y ligeramente ramificadas. Tales catalizadores del desparafinado tienen habitualmente una baja selectividad por la isomerización parafínica.

Se han dado a conocer pocos catalizadores que sean eficaces catalizando tanto la hidroisomerización como el desparafinado de cera de parafina en lubricantes de baja temperatura de descongelación. Un ejemplo de tales catalizadores es un metal noble, tal como Pt, soportado sobre SAPO-11. Se supuso previamente que las estructuras de poros con forma oval son una característica habitual de los catalizadores de la isomerización y del desparafinado. Véase, por ejemplo, el documento US 5.246.566.

Por lo tanto, aún existe la necesidad de una mayor selectividad por la isomerización, para lograr una temperatura de descongelación suficientemente baja con cambios mínimos del peso molecular.

55 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir cera de Fischer-Tropsch en sustancias base de lubricante de alta calidad, poniendo en contacto la cera con un catalizador de tamiz molecular (por ejemplo, Zeolita Beta), seguido de un catalizador de tamiz molecular unidimensional con una estructura de poros casi circular que tenga un diámetro medio de 0,50 nm a 0,65 nm, en el que la diferencia entre el diámetro máximo y el mínimo es $\leq 0,05$ nm (por ejemplo, ZSM-48). Ambos catalizadores comprenden uno o más metales del Grupo VIII (es decir, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ni).

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una gráfica de los rendimientos de la hidroisomerización frente a la temperatura de descongelación del lubricante para lubricantes derivados de la cera de Fischer-Tropsch SASOL™ C80 (C80) tratada sobre Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48.

La Figura 2 es una gráfica del rendimiento del lubricante frente a la temperatura de descongelación del lubricante para la isomerización de la cera C80 sobre sistemas catalíticos de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo.

5 La Figura 3 es una gráfica de la viscosidad del lubricante frente a la temperatura de descongelación del lubricante para la isomerización de la cera C80 sobre sistemas catalíticos de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo.

10 La Figura 4 es una gráfica del índice de viscosidad (VI) frente a la temperatura de descongelación del lubricante para la isomerización de la cera C80 sobre sistemas catalíticos de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo.

15 La Figura 5 es una gráfica de los rendimientos de gas ligero frente a la temperatura de descongelación del lubricante para la isomerización de la cera C80 sobre sistemas catalíticos de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo.

20 La Figura 6 es una gráfica de los rendimientos de nafta frente a la temperatura de descongelación del lubricante para la isomerización de la cera C80 sobre sistemas catalíticos de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo.

La Figura 7 es una gráfica de los rendimientos de diésel frente a la temperatura de descongelación del lubricante para la isomerización de la cera C80 sobre sistemas catalíticos de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo.

25 Descripción detallada

La invención proporciona una elevada selectividad por la isomerización y desparafinado de una cera de F-T con un catalizador de tamiz molecular, seguido de un tamiz molecular catalítico unidimensional con una estructura de poros casi circular que tiene un diámetro medio de 0,50-0,65 nm (5,0-6,5 ángstrom), en el que el diámetro máximo -
30 diámetro mínimo $\leq 0,05$ nm (0,5 ángstrom), para formar un lubricante. Se prefieren metales del Grupo VIII en los dos catalizadores, y el más preferido es el platino. La invención mejora los productos de sustancia base de lubricante, y sus propiedades (por ejemplo, temperatura de descongelación, punto de turbidez).

35 Existe una sinergia entre los dos catalizadores. Se cree que el primer catalizador (por ejemplo, Zeolita Beta) mejora el rendimiento y la temperatura de descongelación, creando las primeras pocas ramificaciones, mientras que el segundo catalizador (es decir, un catalizador de tamiz molecular unidimensional) realiza la mayor parte del desparafinado con un craqueo mínimo. Este método puede mejorar fácilmente el rendimiento de lubricantes con alto índice de viscosidad (VI), a una temperatura de descongelación diana, en un 10% con respecto a los métodos anteriores.

40 Preferiblemente, la alimentación de la cera de F-T se hace pasar primero sobre un único catalizador de Zeolita Beta. El producto intermedio resultante se hace pasar entonces sobre un catalizador de tamiz molecular unidimensional, para formar el lubricante final. Estas etapas primera y segunda pueden estar separadas, o preferiblemente se integran las etapas del proceso (por ejemplo, se disponen en cascada).

45 Los catalizadores de Zeolita Beta son zeolitas de sílice/alúmina ácidas de 12 anillos, con o sin boro (que sustituye algunos de los átomos de aluminio). También se contempla en el alcance de la invención la zeolita Y (USY), aunque se prefiere menos que la Beta. Se prefiere la Zeolita Beta presulfurada cuando es aceptable algo de azufre residual en el producto.

50 Las Zeolita Betas usadas en la invención tienen preferiblemente un valor Alfa por debajo de 15, más preferiblemente por debajo de 10, al menos antes de la carga del metal. Alfa es una medida de acidez que es una indicación aproximada de la actividad de craqueo catalítico del catalizador en comparación con un catalizador estándar. Alfa es una constante de velocidad relativa (velocidad de conversión de hexano normal por volumen de catalizador por unidad de tiempo). Alfa se basa en la actividad del catalizador de craqueo de sílice-alúmina altamente activo, tomado como
55 un Alfa de 1 en la patente U.S. n° 3.354.078 (incorporada como referencia), y medido a 538°C como se describe en Journal of Catalysis, vol. 4, p. 527 (1965); vol. 6, p. 278 (1966); y vol. 61, p. 395 (1980). El uso de ceras de Fischer-Tropsch y de refinados cerosos requiere un valor bajo de Alfa del catalizador de Zeolita Beta, debido al contenido mínimo de nitrógeno en las alimentaciones. En comparación, los catalizadores con valores elevados de Alfa se usan para el craqueo. Los valores de Alfa se pueden reducir mediante tratamiento por vapor.

60 El catalizador Beta (por ejemplo, Pt/Beta), cuando entra en contacto con la alimentación, se mantiene más preferiblemente a temperaturas de 400-700°F (204-371°C), más preferiblemente a 500-650°F (260-343°C), y lo más preferible a 520-580°F (271-304°C).

65 El catalizador de tamiz molecular unidimensional, con estructuras de poros casi circulares, realiza la mayor parte del desparafinado. Los poros son más pequeños que en los tamices moleculares de poros grandes, excluyendo de ese modo moléculas más voluminosas (por ejemplo, altamente ramificadas). Unidimensional quiere decir que los poros están esencialmente paralelos entre sí.

ES 2 297 271 T3

Los poros del segundo catalizador tienen un diámetro medio de 0,50 nm a 0,65 nm, en el que la diferencia entre un diámetro mínimo y un diámetro máximo es $\leq 0,05$ nm. Los poros no siempre tienen una sección transversal circular o elíptica geométrica perfecta. El diámetro mínimo y el diámetro máximo generalmente son sólo medidas de una elipse de un área de sección transversal igual al área de sección transversal de un poro medio. El diámetro del poro medio se puede definir encontrando el centro de la sección transversal del poro, y midiendo el diámetro mínimo y el diámetro máximo a lo largo del centro, y calculando el valor medio de los dos diámetros.

El catalizador de tamiz molecular unidimensional preferido es un catalizador de tamiz molecular de poro intermedio, del cual la versión preferida es ZSM-48. La patente U.S. 5.075.269 describe los procedimientos para obtener ZSM-48, y se incorpora aquí como referencia. ZSM-48 es más o menos un 65% de cristal de zeolita y un 35% de alúmina. De los cristales, al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, y lo más preferible 98-99% son cristales ideales. El ZSM-48 está preferiblemente en forma protonada, aunque es aceptable algo de sodio. ZSM-48 es más robusto que otros catalizadores con funciones similares. Sin embargo, ZSM-48 se usa preferiblemente con alimentaciones ultralimpias, tales como cera de F-T, para evitar la desactivación.

En la segunda etapa del proceso, el catalizador de tamiz molecular de poro intermedio unidimensional (por ejemplo, Pt/ZSM-48) se mantiene preferiblemente a 500-800°F (260-427°C), más preferiblemente a 600-700°F (316-371°C), y lo más preferible a 630-660°F (332-349°C). Los catalizadores de ZSM-48 usados en la invención tienen preferiblemente un valor de Alfa de alrededor de 10 hasta alrededor de 50 antes de la carga del metal.

La temperatura de cada catalizador se controla preferiblemente de forma independiente. La elección de la temperatura depende parcialmente de la velocidad espacial horaria del líquido de la alimentación, la cual se prefiere que sea 0,1-20 h⁻¹, se prefiere más 0,5-5 h⁻¹, y la más preferida 0,5-2 h⁻¹.

El tiempo de contacto para ambos catalizadores es preferiblemente similar entre sí. Se entiende que la velocidad espacial puede ser diferente. La presión para ambos catalizadores es preferiblemente similar entre sí. El caudal de coalimentación de hidrógeno es 100-10.000 scf/bbl (17,8-1.780 n.L.L⁻¹), más preferiblemente 1.000-6.000 scf/bbl (178-1.068 n.L.L⁻¹), y más preferiblemente 1.500-3.000 scf/bbl (267-534 n.L.L⁻¹).

Cada catalizador comprende 0,01-5% en peso de al menos un metal del Grupo VIII (es decir, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ni). Los más preferidos son platino y paladio. Le siguen en preferencia el platino o el paladio mezclados entre sí o con otros metales del Grupo VIII. El níquel también se puede mezclar con metales preciosos del Grupo VIII, y se incluye en el alcance de la invención siempre que se mencionen mezclas, aleaciones, o amalgamas del Grupo VIII. La carga preferida del metal en ambos catalizadores es 0,1-1% en peso, siendo la más preferida aproximadamente 0,6% en peso.

La alimentación es preferiblemente cera de F-T con un punto de fusión de alrededor de 50°C, menos de 7.000 ppm de azufre, y menos de 50 ppm de nitrógeno. El nitrógeno es preferiblemente, de forma significativa, menor que 50 ppm si la presión de hidrógeno es mayor que 500 psig (34 atm).

La alimentación se convierte, mediante el catalizador de Zeolita Beta, para formar un producto intermedio que entonces se hace pasar directamente, de forma preferible, desde el catalizador Beta hasta el catalizador de tamiz molecular de poro intermedio unidimensional. En una realización preferida de la invención, un sistema catalítico de dos lechos en cascada, que consiste en un primer lecho de catalizador de Pt/Beta (es decir, platino sobre Zeolita Beta), seguido de un segundo lecho de catalizador de Pt/ZSM-48, permite un proceso altamente selectivo de isomerización de la cera e hidrodesparafinado del lubricante, con una formación mínima de gas. En la cascada, el producto intermedio pasa preferiblemente de forma directa desde el primer lecho al segundo lecho sin una separación entre etapas. Opcionalmente, los subproductos ligeros (por ejemplo, metano, etano) se pueden eliminar entre los catalizadores de Beta y de tamiz molecular de poro intermedio unidimensional.

Las alimentaciones tienen habitualmente al menos alrededor de 95% de n-parafinas, y una distribución de puntos de ebullición de al menos 500-1300°F (260-704°C). La alimentación preferida contiene C₂₄-C₆₀, con una cola que tiene una T₅ de alrededor de 700°F (371°C) y una T₉₅ de alrededor de 1100°F (593°C), con menos de 1.000 ppm y preferiblemente menos de 200 ppm, de azufre o nitrógeno. Una mayor ramificación en las estructuras de la alimentación facilita la presente invención y mejora su rendimiento. La patente U.S. 6.090.989 describe índices de ramificación típicos, y se incorpora como referencia. La alimentación se mezcla preferiblemente con hidrógeno y se precalienta antes de ponerla en contacto con el catalizador de Beta. Preferiblemente, al menos 95% de la cera está en forma líquida antes de ponerla en contacto con el catalizador de Beta.

En este párrafo se describen las medidas preferidas, como se enseña mediante la memoria descriptiva. Cuando hay dos valores, el valor entre paréntesis es una conversión métrica aproximada del primer valor. El porcentaje en peso de las parafinas se puede medir mediante RMN ¹H de alta resolución, por ejemplo mediante el método descrito en el estándar D5292 de ASTM, en combinación con GC-MS. Este enfoque también se puede usar para determinar el porcentaje en peso de compuestos insaturados, alcoholes, compuestos oxigenados, y otros componentes orgánicos. La relación de isoparafina a parafina normal se puede medir realizando una cromatografía de gases (GC) o GC-MS en combinación con RMN ¹³C. El azufre se puede medir mediante XRF (fluorescencia de rayos X), como se describe, por ejemplo, en el estándar D2622 de ASTM. El nitrógeno se puede medir mediante combustión oxidativa de jeringuilla/entrada, con detección de quimioluminiscencia, por ejemplo mediante el método descrito en el

estándar D4629 de ASTM. Los compuestos aromáticos se pueden medir como se describe más abajo. Como se enseña en esta memoria descriptiva, las olefinas se pueden medir usando el índice de bromo determinado mediante análisis colorimétrico, por ejemplo usando el estándar D2710 de ASTM. El porcentaje en peso de oxígeno total se puede medir mediante activación neutrónica, en combinación con RMN ^1H de alta resolución. Si es necesario, el contenido de oxígeno total se puede poner en una base libre de agua, midiendo el contenido de agua. Para muestras que tienen un contenido de agua conocido menor que alrededor de 200 ppm en peso, se pueden usar métodos de derivatización conocidos (por ejemplo, usando carburo de calcio para formar acetileno), seguido de GC-MS. Para muestras que tienen un contenido de agua conocido mayor que alrededor de 200 ppm en peso, se puede usar el método de Karl-Fischer, por ejemplo mediante el método descrito en el estándar D4928 de ASTM. El contenido de alcohol total se puede determinar mediante RMN ^1H de alta resolución, y el porcentaje presente principalmente como alcoholes primarios de $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ se puede determinar mediante GC-MS. El número de cetano se puede determinar usando, por ejemplo, el estándar D613 de ASTM. El nivel de compuestos aromáticos se puede determinar usando RMN ^1H de alta resolución, por ejemplo usando el estándar D5292 de ASTM. Los compuestos dioxigenados se pueden medir usando espectroscopia de absorbanza de infrarrojos (IR). Las características de ramificación de isoparafinas se puede medir mediante una combinación de RMN ^{13}C de alta resolución y GC, con MS de alta resolución.

Parte experimental

Se muestra que un sistema catalítico de dos lechos, en cascada, que consiste en un catalizador de Pt/Beta de primera etapa, seguido inmediatamente de una segunda etapa de catalizador de Pt/ZSM-48, es altamente activo y selectivo para la hidroisomerización y desparafinado de ceras de F-T. Una combinación de Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo, fueron menos eficaces. El uso del catalizador de Beta antes de Pt/ZSM-48 tiene efectos mínimos sobre la correlación de la viscosidad-temperatura de descongelación o del índice de viscosidad-temperatura de descongelación del lubricante. La isomerización de la cera de F-T SASOLTM C80 dio como resultado un rendimiento elevado de lubricante, y sólo una pequeña cantidad de gas a lo largo de un amplio intervalo de rigores del procesamiento. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de funcionamiento, datos de balance de material, rendimientos de lubricante y propiedades detallados preferidos. TBP x% indica la temperatura por debajo de la cual hierve x% en peso de muestras de hidrocarburo. En la Figura 1 se muestra la distribución total del producto a diversos rigores de procesamiento. El tiempo en la corriente (TOS) es el tiempo durante el cual la alimentación está en contacto con el catalizador. IBP es el punto de ebullición inicial. TBP es el punto de ebullición terminal. El mejor equivalente del S.I. de pie cúbico estándar de hidrógeno por barril de alimentación (SCF/bbl) es litros normales de gas de hidrógeno por litro de alimentación (n.l.l^{-1} , o n.L.L^{-1} o $\text{n.L (gas)/L (alimentación)}$). LHSV se define como velocidad espacial horaria del líquido. WHSV se define como la velocidad espacial horaria ponderal.

TABLA 1

Hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch SASOL TM C80 catalizada por un Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, en cascada (LHSV de $1,0 \text{ h}^{-1}$ para cada catalizador)								
Número del experimento 401-		3-34	3-37	3-38	3-41	3-50	3-53	3-55
Tiempo en la corriente, días		47,7	50,7	51,7	56,2	70,1	73,7	77,2
Temperatura de Beta, °F		580	560	540	560	540	520	520
Temperatura de Beta, °C	aproximada	304	293	282	293	282	271	271
Temperatura de ZSM-48, °F		630	660	660	640	640	660	650
Temperatura de ZSM-48, °C	aproximada	332	349	349	338	338	349	343

ES 2 297 271 T3

TABLA 1 (continuación)

5	Presión, psig		1000	1000	1000	1000	1000	1000
	(Presión, atm)	aproximada	68	68	68	68	68	68
10	Tasa de coali- mentación de H ₂ , scf/bbl		5477	5188	5228	4965	5610	5790
15	(Tasa de coali- mentación de H ₂ , n.L.L. ⁻¹)	aproximada	975	923	931	884	999	1031
20	Conversión de 700°F+ (371°C+), % en peso		22,0	60,9	65,3	28,6	38,2	75,2
25	Consumo de H ₂ , scf/bbl		110	392	435	150	211	511
30	(Consumo de H ₂ , n.L.L. ⁻¹)	aproximado	18	70	77	27	38	91
35	Rendimiento del producto, % en peso basado en la alimentación							
40	Gas de C ₂ -C ₄		1,4	5,5	6,0	2,2	2,4	7,7
45	Nafta de C ₅ de 330°F (166°C)		5,5	21,3	24,6	7,3	11,3	27,8
50	Diesel de 330- 700°F (166- 371°C)		15,2	34,8	35,5	19,5	24,9	40,6
55	Rendimiento del producto, % en peso basado en la alimentación							
	Lubricante de 700°F+ (371°C+)		78,0	39,1	34,7	71,4	61,8	24,8
	Hidrocarburo total		100,2	100,7	100,8	100,3	100,4	100,9

ES 2 297 271 T3

TABLA 1 (continuación)

Propiedades del lubricante de 700°F+ (371°C+)	Alimentación							
KV a 40°C, cSt		35,0	33,6	35,9	29,7	30,2	25,6	23,5
KV a 100°C, cSt	9,4	7,20	6,49	6,71	6,32	6,35	5,20	5,16
Índice de visco- sidad		175,5	149,8	145,9	171,2	168,9	138,1	157,1
Temperatura de descongelación, °C	82	3	-45	-51	-12	-21	-65	-33
Punto de turbi- dez, °C		25	-16	-51	12	9	-65	-
TBP 5%, °F		780	754	781	697	717	681	639
TBP 5%, °C	aproximada	416	401	416	366	380	360	337
TBP 50%, °F		926	896	903	915	907	852	855
TBP 50%, °C	aproximada	497	480	484	491	486	455	457
TBP 95%, °F		1056	1030	1030	1056	1051	1024	1014
TBP 95%, °C	aproximada	569	554	554	569	566	551	546
Cierre de MB, % en peso		99,1	97,1	98,5	97,5	98,2	99,8	99,4

Para obtener resultados deseables de isomerización de la cera, se debe de emplear, durante el hidroprocesamiento del lubricante, una temperatura suave (por ejemplo, 500-630°F (260-332°C)) del Pt/Beta del primer lecho. La temperatura suave del Pt/Beta se debe de emplear con una temperatura variable de Pt/ZSM-48 para lograr una temperatura de descongelación objetivo de lubricante. A una temperatura constante de Pt/ZSM-48 (segundo lecho), se encontró que una temperatura elevada de Pt/Beta tiene efectos negativos (es decir, incrementa) sobre la temperatura de descongelación del lubricante. Para lograr el máximo rendimiento del lubricante, se debería de usar una baja temperatura de funcionamiento (< 2.000 psi (136 atm) de presión de hidrógeno).

También se evaluó un Pt/ZSM-48 en cascada seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo, y se encontró que ambos sistemas catalíticos fueron menos selectivos isomerizando y desparafinando la cera de F-T C80 en sustancias base de lubricante de 700°F+ (371°C+) (Tablas 2 y 3). En la Figura 2 se ilustra la comparación de los rendimientos de lubricante para los tres sistemas catalíticos ensayados. Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48 dio aproximadamente un rendimiento de lubricante un 10% en peso mayor, a una temperatura de descongelación dada, que Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta o Pt/ZSM-48 solo.

ES 2 297 271 T3

TABLA 2

Hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch SASOL™ C80 catalizada por Pt/ZSM-48						
Número del experimento, 401-		3-27	3-28	3-29	3-30	3-31
Tiempo en la corriente, días		35,6	37,0	38,0	39,0	40,9
Temperatura, °F		665	660	655	650	645
Temperatura, °C	aproximada	352	349	352	343	341
Presión, psig		1000	1000	1000	1000	1000
(Presión, atm)	aproximada	68	68	68	68	68
LHSV, h ⁻¹		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
WHSV, h ⁻¹	aproximada	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4
Tasa de coalimentación de H ₂ , scf/bbl		5656	5643	5603	5674	5657
(Tasa de coalimentación de H ₂ , n.L.L ⁻¹)	aproximada	1007	1004	997	1010	1007
Conversión de 700°F+ (371°C+), % en peso		78,0	70,6	60,0	49,9	44,2
Consumo de H ₂ , scf/bbl		544	473	377	306	261
(Consumo de H ₂ , n.L.L ⁻¹)	aproximado	97	84	67	54	46
Rendimiento de producto, % en peso basado en la ali- mentación						

ES 2 297 271 T3

TABLA 2 (continuación)

Hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch SASOL™ C80 catalizada por Pt/ZSM-48						
Gas de C ₁ -C ₄		8,3	6,8	5,4	4,4	3,5
Nafta de C ₅ -330°F (C ₅ -166°C)		30,0	26,1	19,6	15,6	13,7
Diesel de 330-700°F (166-371°C)		40,8	38,6	35,7	30,4	27,5
Lubricante de 700°F+ (371°C+)		22,0	29,4	40,0	50,1	55,8
Hidrocarburo total		101,0	100,9	100,7	100,6	100,5
Propiedades del lubricante de 700°F+ (371°C+)	Alimentación					
KV a 40°C, cSt		14,8	34,8	31,2	32,9	34,0
KV a 100°C, cSt	9,4	3,65	6,59	6,29	6,66	6,90
Índice de viscosidad		135,5	147,4	156,9	163,8	168,6
Temperatura de descongelación, °C	82	-54	-48	-33	-24	-12
TBP 5%, °F		570	778	753	766	770
(TBP 5%, °C)	aproximada	299	414	400	407	410
TBP 50%, °F		783	899	906	918	918
(TBP 50%, °C)	aproximada	417	482	485	492	492
TBP 95%, °F		998	997	1007	1014	1057
(TBP 95%, °C)	aproximada	537	536	542	546	569
Cierre de MB, % en peso		99,6	98,8	98,8	97,9	97,1

TABLA 3

Hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch SASOL™ C80 catalizada por un Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, en cascada (LHSV de 1,0 h ⁻¹ para cada catalizador)							
Número del experimento, 401-		3-3	3-11	3-16	3-20	3-22	3-24

ES 2 297 271 T3

TABLA 3 (continuación)

5	Tiempo en la corriente, días		3,6	15,1	21,6	26,5	28,6	31,1
	Temperatura de ZSM-48, °F		660	660	640	655	645	640
10	(Temperatura de ZSM-48, °C)	aproximada	349	349	338	346	341	338
15	Temperatura de Beta, °F		560	560	540	560	560	560
	(Temperatura de Beta, °C)	aproximada	293	293	282	293	293	293
20	Presión, psig		1000	1000	1000	1000	1000	1000
	(Presión, atm)	aproximada	68	68	68	68	68	68
25	Tasa de coalimentación de H ₂ , scf/bbl		5786	6150	5575	5528	5607	5619
30	(Tasa de coalimentación de H ₂ , n.L.L ⁻¹)	aproximada	1030	1095	992	984	5607	1000
35	Conversión de 700°F+ (371°C), % en peso		83,5	79,4	34,6	60,7	47,7	40,4
40	Consumo de H ₂ , scf/bbl		499	516	205	377	270	225
	(Consumo de H ₂ , n.L.L ⁻¹)	aproximado	89	92	36	67	48	40
45								
50	Rendimiento del producto, % en peso basado en la alimentación							
	Gas de C ₁ -C ₄		4,0	6,2	3,2	5,7	3,4	2,8
55	Nafta de C ₅ -330°F (C ₅ -166°C)		33,4	31,2	9,6	18,2	13,2	11,4

ES 2 297 271 T3

TABLA 3 (continuación)

5	Diesel de 330-700°F (166-371°C)		47,0	42,9	22,1	37,5	31,6	26,6
10	Rendimiento del producto, % en peso basado en la alimentación							
15	Lubricante de 700°F+ (371°C+)		16,5	20,6	65,4	39,3	52,3	59,6
20	Hidrocarburo total		100,9	101,0	100,4	100,7	100,5	100,4
25	Propiedades del lubricante de 700°F+ (371°C+)	Alimentación						
30	KV a 40°C, cSt		34,7	24,8	34,0	28,1	28,8	28,3
	KV a 100°C, cSt	9,4	6,31	5,06	6,91	5,77	5,98	6,00
35	Índice de viscosidad		133,5	136,0	168,7	153,4	159,8	165,2
40	Temperatura de descongelación, °C	82	-60	-54	0	-33	-21	-9
	Punto de turbidez, °C		-60	-54	13	0	-10	4
45	TBP 5%, °F		754	702	783	723	719	716
	(TBP 5%, °C)	aproximada	401	372	417	384	382	380
	TBP 50%, °F		875	840	922	877	879	895
50	(TBP 50%, °C)	aproximada	468	449	494	469	471	479
	TBP 95%, °F		1004	1006	1062	1030	1019	1028
	(TBP 95%, °C)	aproximada	540	541	572	554	548	553
55	Cierre de MB, % en peso		97,6	95,6	98,2	98,5	98,0	98,1

Se requiere una temperatura de Pt/ZSM-48 de aproximadamente 5°F (2,8°C) menos para lograr una temperatura de descongelación diana cuando se usó Pt/Beta y Pt/ZSM-48 en cascada, en lugar de Pt/ZSM-48 solo (Tablas 1 y 2). Esta reducción resultante de la rigurosidad de Pt/ZSM-48 debería reducir la actividad de craqueo del catalizador, y se supone que es una contribución principal al beneficio del rendimiento para el sistema catalítico dual. La adición de Pt/Beta tuvo efectos mínimos sobre el intervalo de temperatura de funcionamiento de Pt/ZSM-48, que también se observó para el sistema catalítico de Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta (Tablas 2 y 3).

En las Figuras 3 y 4, respectivamente, se representan gráficamente la viscosidad y el índice de viscosidad de los isomeratos de cera C80 de 700°F+ (371°C+) nominal frente a la rigurosidad del hidroprocesamiento. Los tres conjuntos de datos comparados en los dos diagramas corresponden a los isomeratos de ceras de F-T preparados usando Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta, y Pt/ZSM-48 solo. Para los productos de la invención, se prefiere un índice de viscosidad de al menos 160 a una temperatura de descongelación del lubricante de -20°C, y un índice de viscosidad de al menos 135 a una temperatura de descongelación de no más de -50°C.

Como se muestra en la Figura 3, la viscosidad de los lubricantes de F-T de Pt/Beta-Pt/ZSM-48 cambia sólo ligeramente frente a la temperatura de descongelación, y es muy próxima a la de los lubricantes de Pt/ZSM-48. Las pequeñas diferencias de viscosidad también son atribuibles parcialmente a la variación en el punto de ebullición inicial de los cortes de destilación de 700°F+ (371°C+) reales. Sin embargo, los isomeratos de F-T de Pt/ZSM-48/Pt/Beta tuvieron menores viscosidades, presumiblemente debido a la actividad relativamente elevada de craqueo del catalizador de Pt/Beta con respecto a las isoparafinas multirramificadas. La actividad de craqueo de Pt/Beta con cera pura o parafinas ligeramente ramificadas debería de ser bajo, como en el caso de la isomerización de la cera C80 catalizada por el sistema de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48.

El índice de viscosidad de los lubricantes de F-T de Pt/Beta-Pt/ZSM-48 es similar al de los isomeratos de Pt/ZSM-48, excepto a una temperatura de descongelación extremadamente baja (Figura 4). Para comparación, Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta produce un VI del lubricante menor a una temperatura de descongelación dada (por ejemplo, números de índices de viscosidad de 4-9). Las diferencias de VI observadas para los tres sistemas catalíticos podrían ser atribuibles a la mayor selectividad de forma de ZSM-48 frente a Zeolita Beta con respecto a isoparafinas multirramificadas. Durante el proceso de hidroisomerización de la cera, la estructura de poros más pequeños de ZSM-48 (0,53 x 0,56 nm, unidimensional) podría excluir efectivamente parafinas altamente ramificadas, de baja temperatura de descongelación, y convertir selectivamente parafinas normales cerosas o parafinas ligeramente ramificadas, prohibiendo de este modo la formación de isómeros excesivamente ramificados (o bajo VI). Sin embargo, se espera que la estructura de poros grandes de Zeolita Beta (0,64 x 0,76 nm) sea menos selectiva con respecto a la forma, y posiblemente continúe transformando parafinas altamente ramificadas en moléculas incluso más ramificadas, lo que, por supuesto, podría reducir el VI del producto lubricante, y provocar que el catalizador fuese menos eficaz reduciendo la temperatura de descongelación del lubricante. La fácil accesibilidad de la estructura de poros más grandes de la Zeolita Beta a isoparafinas ramificadas también promueve el craqueo de estas moléculas de hidrocarburo, dando como resultado una menor viscosidad y rendimiento del lubricante. En las siguientes secciones se discutirán más detalles con respecto a la selectividad de formas de ZSM-48 en la isomerización y desparafinado de los lubricantes.

La separación entre el punto de turbidez y la temperatura de descongelación del lubricante para Pt/Beta-Pt/ZSM-48 y Pt/ZSM-48-Pt/Beta es típicamente menor que 30°C (Tablas 1 y 3). En general, la separación entre el punto de turbidez y la temperatura de descongelación del lubricante se estrecha al disminuir la temperatura de descongelación.

Una combinación de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48 mostró una relación inusual entre la temperatura de reacción y la temperatura de descongelación del producto lubricante durante la hidroisomerización de la cera (Tabla 4). A una temperatura constante de Pt/Beta, la temperatura de descongelación del lubricante disminuye al aumentar la temperatura de Pt/ZSM-48. Sin embargo, a temperatura de Pt/ZSM-48 constante, la temperatura de descongelación del lubricante aumenta al aumentar la temperatura de Pt/Beta.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 4

Hidroisomerización de cera de F-T SASOL™ C80 en lubricantes, catalizada por un Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48 (Condiciones: 1000 psig (68 atm.), LHSV de 1,0 h ⁻¹ para cada catalizador)							
Temp. de Beta (°F)	560	560	560	520	540	560	580
Temp. de Beta (°C aprox.)	293	293	293	271	282	293	304
Temp. de ZSM-48 (°F)	630	645	660	660	645	645	645
Temp. de ZSM-48 (°C aprox.)	332	341	349	349	341	341	341
Propiedades del lubricante							
Temperatura de descongelación, °C	15	-15	-45	-65	-18	-15	-9
KV a 100°C, cSt	7,60	7,16	6,49	5,20	6,62	7,16	6,01
Índice de viscosidad	179,2	167,8	149,8	138,1	165,2	167,8	173,4

Puesto que se anticipa que el grado de ramificación de los isómeros de Pt/Beta aumenta a una temperatura elevada de Beta, este resultado experimental indica que Pt/ZSM-48 es más eficaz isomerizando y desparafinando isoparafinas menos ramificadas, y de este modo es selectivo con respecto a la forma. En el caso de que una alimentación contenga isoparafinas tanto ligeramente ramificadas como altamente ramificadas, es probable que el catalizador de ZSM-48 convierta/isomeric preferentemente las moléculas ligeramente ramificadas. Esto explica por qué Pt/ZSM-48 es un catalizador eficaz para reducir la temperatura de descongelación del lubricante.

La selectividad del catalizador por la forma es debida presumiblemente a su estructura de poros relativamente pequeños (0,53 x 0,56 nm, unidimensional), capaz de diferenciar diferentes isoparafinas. La capacidad de ZSM-48 para convertir preferentemente parafinas normales o parafinas ligeramente ramificadas, y excluir isoparafinas altamente ramificadas, reduce reacciones indeseables tales como el craqueo (que conduce a un bajo rendimiento de lubricante) y una excesiva isomerización posterior (que conduce a un bajo VI) de isómeros altamente ramificados, de bajo punto de descongelación. Esto es consistente con la baja actividad de craqueo, elevado rendimiento de lubricante, mínima pérdida de viscosidad, y elevado VI de lubricante observados para Pt/ZSM-48 en la isomerización y desparafinado de diversas alimentaciones cerosas, incluyendo ceras de F-T.

Se encontró que la correlación entre la temperatura de reacción y la temperatura de descongelación del lubricante era normal para Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta (Tabla 5). La temperatura de descongelación del lubricante disminuye al aumentar la temperatura de Pt/ZSM-48 y con la temperatura constante de Pt/Beta, o bien con una temperatura constante de Pt/ZSM-48 y al aumentar la temperatura de Pt/Beta. Esto no es inesperado puesto que el Beta de gran poro debería de ser menos selectivo que ZSM-48 al reaccionar con diversas isoparafinas ramificadas, y convertiría incluso isómeros de parafina altamente ramificados vía craqueo e isomerización adicional.

TABLA 5

Hidroisomerización de cera de F-T SASOL™ C80 en lubricantes, catalizada por Pt/ZSM-48 seguido de Pt/Beta (Condiciones: 1000 psig (68 atm.), LHSV de 1,0 h ⁻¹ para cada catalizador)						
Temp. de ZSM-48 (°F)	640	640	640	640	655	660
Temp. de ZSM-48 (°C aprox.)	338	338	338	338	346	349
Temp. de Beta (°F)	530	560	590	560	560	560
Temp. de Beta (°C aprox.)	277	293	310	293	293	293
Propiedades del lubricante						
Temperatura de descongelación, °C	0	-18	-45	-18	-33	-54
KV a 100°C, cSt	6,92	5,97	5,16	5,97	5,77	5,06
Índice de viscosidad	169,4	158,0	138,4	158,0	153,4	136,0

El sistema Pt/Beta-Pt/ZSM-48 tiene una selectividad de isomerización superior y una baja actividad de craqueo, y da menores rendimientos de gases ligeros, nafta y diésel que Pt/ZSM-48-Pt/Beta y Pt/ZSM-48 solo (Figuras 5-7). La selectividad global por el subproducto ligero, para estos dos últimos catalizadores, es comparable. Como era de esperar, los rendimientos de gases, nafta y diésel aumentan para todos los catalizadores al aumentar la rigurosidad del proceso (disminuyendo la temperatura de descongelación del lubricante) que promueve el hidrocrqueo.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Lote de alimentación. La alimentación de cera de Fischer-Tropsch SASOL™ PARAFLINT™ C80 hidrotratada se obtuvo de Moore y Munger, Inc., (Shelton, CT), y se usó como se recibió, sin pretratamiento adicional. La cera C80 fue una mezcla de parafinas predominantemente lineales, con contenido muy bajo de olefinas y compuestos oxigenados. SASOL™ se ha comercializado en tres grados comerciales de ceras de F-T: PARAFLINT™ H1, una cera de Fischer-Tropsch de intervalo completo de 700°F+ (371°C+); PARAFLINT™ C80 y C105, fracciones de destilado de 700-1100°F (371-593°C) y 1100°F+ (593°C+), respectivamente. En la Tabla 6 se ilustra brevemente la distribución de pesos moleculares (en términos de punto de ebullición) de las ceras.

TABLA 6

Distribución de pesos moleculares de ceras de Fischer-Tropsch SASOL™			
Alimentación de cera de F-T	H1	C80	C105
Temperatura de descongelación, °C	99	82	106
IBP-700°F (<C ₂₄), % en peso	0	3	0
700-1100°F (C ₂₄ -C ₆₀), % en peso	44	89	20
1100°F+ (>C ₆₀), % en peso	56	8	80

Ejemplo 2

Preparación del catalizador Pt/Beta. El catalizador Pt/Beta se preparó extruyendo una mezcla amasada o pasta que contiene agua, que contiene 65 partes de Zeolita Beta, con 35 partes de alúmina (base seca). Después de secar, el catalizador que contiene la Zeolita Beta se calcinó en nitrógeno a 900°F (482°C), y se intercambió a temperatura ambiente con una cantidad suficiente de nitrato de amonio, para eliminar el sodio residual en los canales de la zeolita. El extrusado se lavó entonces con agua desionizada y se calcinó en aire a 1000°F (538°C). Después de la calcinación en aire, el extrusado de 65% de Zeolita Beta/35% de alúmina se sometió a vapor a 1020°F (549°C), para reducir el valor de Alfa del catalizador calcinado hasta menos de 10. El catalizador de 65% de Beta de baja acidez/35% de alúmina, tratado con vapor, se intercambió iónicamente con una disolución de cloruro de tetraaminplatino en condiciones de intercambio iónico para producir uniformemente un catalizador que contiene 0,6% de Pt. Después de lavar con agua desionizada para eliminar los cloruros residuales, el catalizador se secó a 250°F (121°C), seguido de una calcinación final en aire a 680°F (360°C).

Ejemplo 3

Preparación del catalizador de Pt/ZSM-48. El catalizador de Pt/ZSM-48 se preparó extruyendo una mezcla amasada o pasta que contiene agua, que contiene 65 partes de ZSM-48, con 35 partes de alúmina (base seca). Después de secar, el catalizador que contiene ZSM-48 se calcinó en nitrógeno a 900°F (482°C), y se intercambió a temperatura ambiente con una cantidad suficiente de nitrato de amonio para eliminar el sodio residual en los canales de la zeolita. El extrusado se lavó entonces con agua desionizada y se calcinó en aire a 1000°F (538°C). Después de la calcinación en aire, el catalizador de ZSM-48/35% de alúmina se impregnó con una disolución de nitrato de tetraaminplatino en condiciones de humedad incipiente para producir uniformemente un catalizador que contiene 0,6% de Pt. Finalmente, el catalizador se secó a 250°F (121°C), seguido de la calcinación en aire a 680°F (360°C).

Ejemplo 4

Hidroprocesamiento de la cera. Los experimentos de hidroisomerización de la cera se realizaron usando una microunidad equipada con dos hornos de tres zonas y dos reactores tubulares de lecho escurrido de flujo descendente (1/2" ID) en cascada (con la opción de evitar el segundo reactor). La unidad se rastreó cuidadosamente por calor para evitar la congelación de la cera C80 de alto punto de fusión. Para reducir el hecho de que la alimentación pase sin reaccionar y la menor resistencia a la difusión del poro de la zeolita, los extrusados catalíticos se trituraron y se tamizaron a una malla 60-80. Los reactores 1 y 2 se cargaron entonces con 15 cc del catalizador Pt/ZSM-48 de malla 60-80 y con el catalizador de Pt/Beta de malla 60-80, respectivamente. También se añadieron 5 cc de arena de malla 80-120 a ambos lechos catalíticos durante la carga de los catalizadores, para rellenar los espacios huecos. Después de ensayar la presión de la unidad, los catalizadores se secaron y se redujeron a 400°F (204°C) durante una hora en un caudal de hidrógeno de 1 atmósfera (atm.), 255 cc/min. Al final de este período, el caudal de hidrógeno puro se detuvo, y se comenzó el flujo de H₂S (2% en hidrógeno), a 100 cc/min. Después del avance de H₂S, los reactores 1 y 2 se calentaron gradualmente hasta 700°F (371°C), y se mantuvieron a 700°F (371°C) durante 1 h (hora). Después de la terminación de la presulfuración del catalizador, el caudal de gas se devolvió nuevamente a hidrógeno puro, a un caudal de 255 cc/minuto, y los dos reactores se enfriaron.

La hidroisomerización de la cera de Fischer-Tropsch C80 sobre un Pt/ZSM-48 en cascada seguido de Pt/Beta se realizó a una LHSV de 1,0 h⁻¹ para cada catalizador y 1000 psig (68 atm) con 5500 scf (979 n.L.L.⁻¹) de hidrógeno/bbl de tasa de circulación. Los experimentos de isomerización de la cera se comenzaron en primer lugar saturando los lechos catalíticos con la alimentación a 400°F (204°C), calentando después los reactores hasta las temperaturas iniciales de funcionamiento. Los balances de material se llevaron a cabo toda la noche durante 16-24 h. Las temperaturas del reactor se cambiaron entonces gradualmente para variar la temperatura de descongelación.

El comportamiento de Pt/ZSM-48 solo se evaluó enfriando y evitando el catalizador de Pt/Beta en el segundo reactor. Los experimentos se realizaron en idénticas condiciones del proceso (1,0 LHSVm 1000 psig (68 atm), 5500 scf/bbl (979 n.L.L.⁻¹) H₂) y según procedimientos similares usados para ensayar la combinación en cascada de Pt/ZSM-48 y Pt/Beta.

El comportamiento de Pt/Beta seguido de Pt/ZSM-48 se evaluó después de conectar los dos reactores, es decir orden de catalizadores de Pt/ZSM-48 y Pt/Beta. Se emplearon condiciones de proceso y procedimientos experimentales similares a aquellas para el ensayo de la combinación en cascada de Pt/ZSM-48 y Pt/Beta.

Ejemplo 5

Separación del producto y análisis. Las muestras sin gas se analizaron mediante GC usando una columna capilar de 60 m DB-1 (0,25 mm ID), con detección de FID. Los productos líquidos totales (TLP) se pesaron y se analizaron mediante destilación simulada (Simdis, tal como D2887), usando GC de alta temperatura. Los TLP se destilaron en

ES 2 297 271 T3

nafta de IBP-330°F (IBP-166°C), destilado de 330-700°F (166-371°C), y fracciones de lubricante de 700°F+ (371°C+). Las fracciones de lubricante de 700°F+ (371°C+) se analizaron nuevamente mediante Simdis para asegurar la exactitud de las operaciones de destilación actuales. La temperatura de descongelación y el punto de turbidez de los lubricantes de 700°F+ (371°C+) se midieron mediante los métodos D97 y D2500, y sus viscosidades se determinaron tanto a 40°C como a 100°C según los métodos de D445-3 y D445-5, respectivamente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir una cera de Fischer-Tropsch en una sustancia base de lubricante isoparafínico, que comprende:

en primer lugar, hacer pasar la cera de Fischer-Tropsch y una coalimentación de hidrógeno sobre un catalizador de Beta, que comprende una Zeolita Beta y uno o más metales del Grupo VIII, para formar un producto intermedio; y

en segundo lugar, hacer pasar el producto intermedio sobre un catalizador de tamiz molecular unidimensional, que comprende un tamiz molecular de poro intermedio unidimensional con estructuras de poros casi circulares que tienen un diámetro medio de 0,50 nm a 0,65 nm, en el que la diferencia entre un diámetro máximo y un diámetro mínimo es $\leq 0,05$ nm, y uno o más metales del Grupo VIII;

para formar la sustancia base de lubricante isoparafínico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que

el catalizador de Beta se mantiene a una temperatura de 400 a 700°F (204 a 371°C);

el catalizador de tamiz molecular unidimensional se mantiene a una temperatura de 500 a 800°F (260 a 427°C);

la cera se hace pasar sobre el catalizador de Beta a una velocidad espacial horaria líquida de alimentación de 0,1 a 10 h^{-1} ;

el producto intermedio se hace pasar sobre el catalizador de tamiz molecular unidimensional a una velocidad espacial horaria líquida de alimentación de 0,1 a 10 h^{-1} ; y

el procedimiento comprende además menos de 1.500 psig (102 atm) de hidrógeno; en el que el hidrógeno se hace circular a 100 hasta 10.000 scf/bbl (18 a 1780 n.L.L⁻¹).

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que

el catalizador de Beta se mantiene a una temperatura de 500-600°F (260 a 316°C);

el catalizador de tamiz molecular unidimensional se mantiene a una temperatura de 600 a 700°F (316 a 371°C);

la cera se hace pasar sobre el catalizador de Beta a una velocidad espacial horaria líquida de alimentación de 0,5 a 2 h^{-1} ;

el producto intermedio se hace pasar sobre el catalizador de tamiz molecular unidimensional a una velocidad espacial horaria líquida de alimentación de 0,5 a 2 h^{-1} ; y

el procedimiento comprende además menos de 1.500 psig (102 atm) de hidrógeno; en el que el hidrógeno se hace circular a 1000 hasta 6.000 scf/bbl (178 a 1068 n.L.L⁻¹).

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el metal del Grupo VIII en dichos catalizadores es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Pt y Pd; y el catalizador de tamiz molecular unidimensional es ZSM-48 con un valor de Alfa de 10 a 50.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que

la Zeolita Beta tiene un valor de Alfa menor que 15 antes de cargarla con el metal del Grupo VIII;

la Zeolita Beta se carga con 0,5% en peso a 1% en peso del metal del Grupo VIII, basado en el peso total de la Zeolita Beta;

la ZSM-48 se carga con 0,5% en peso a 1% en peso del metal del Grupo VIII, basado en el peso total del ZSM-48; y el metal del Grupo VIII es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Pt y Pd.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que

el catalizador de Beta es Pt/Beta; y

el Pt/ZSM-48 y el Pt/Beta están en un sistema catalítico de dos lechos en cascada, que comprende un primer lecho seguido de un segundo lecho, en el que el primer lecho comprende el catalizador de Pt/Beta, y el segundo lecho comprende el catalizador de Pt/ZSM-48.

ES 2 297 271 T3

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que

la temperatura del primer lecho y la temperatura del segundo lecho se controlan de forma independiente; y

5 el producto intermedio está en cascada directamente con el segundo lecho.

8. Uso de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para producir una sustancia base
de lubricante isoparafínico con un índice de viscosidad de al menos 160 a una temperatura de descongelación de
10 lubricante de -20°C , y un índice de viscosidad de al menos 135 a una temperatura de descongelación de no más de
 -50°C .

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

Rendimientos del producto para la hidroisomerización
de cera de F-T Sasol C80 sobre Pt/Beta, seguido
de Pt/ZSM-48

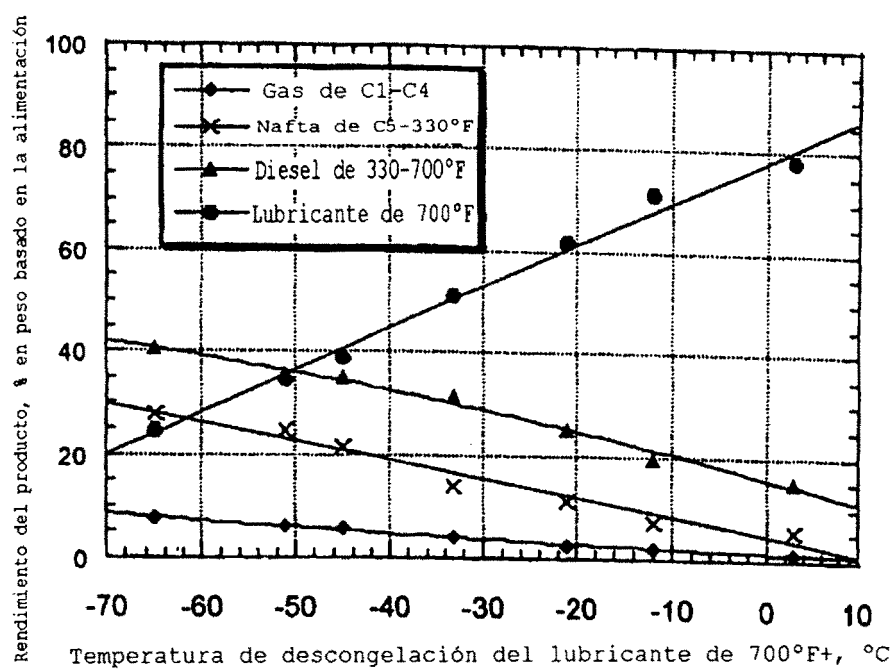


FIG. 2

Comparación de los rendimientos del lubricante
frente a la rigurosidad del procesamiento
(Condiciones: 1000 psig, LHSV de 1,0 hl para cada catalizador)

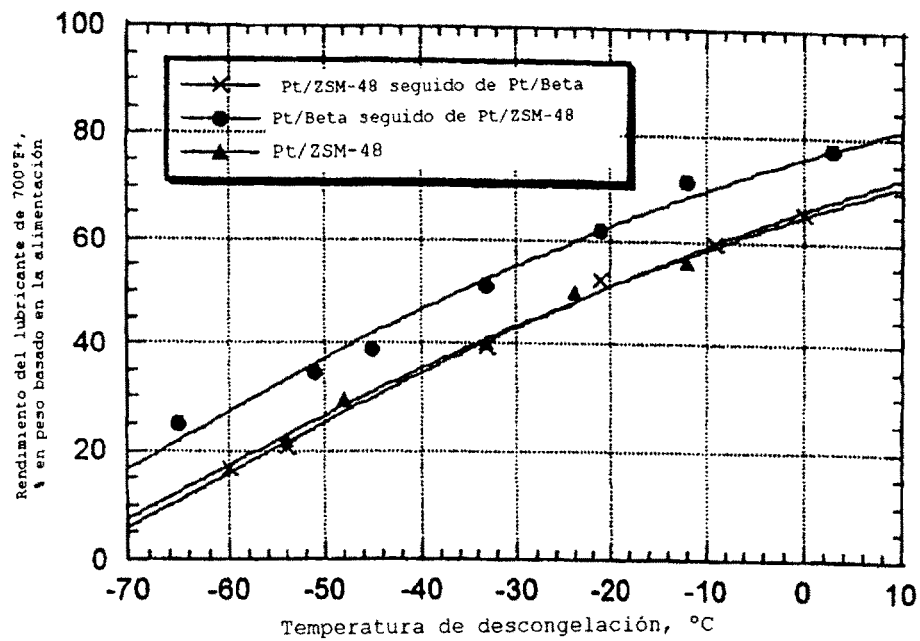


FIG. 3

Viscosidad del lubricante frente a la rigurosidad
del hidropresamiento (Condiciones: 1000 psig,
LHSV de 1,0 hl para cada catalizador)

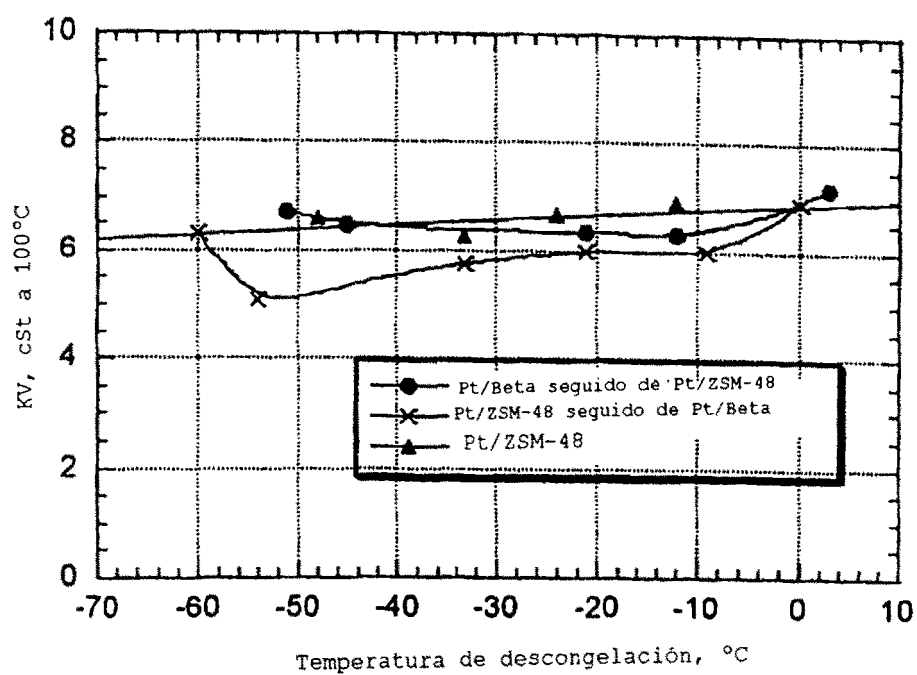


FIG. 4

índice de viscosidad del lubricante frente
a la rigurosidad del hidropcesamiento
(Condiciones: 1000 psig, LHSV de 1,0 hl para cada catalizador)

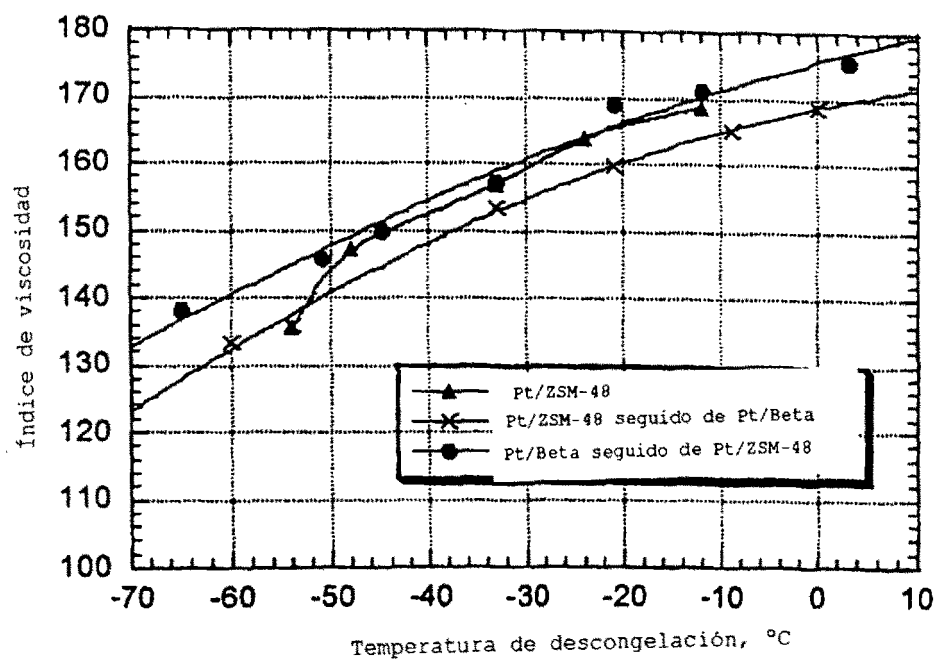


FIG. 5

Comparación de los rendimientos de
gas ligero frente a la rigurosidad
del procesamiento

(Condiciones: 1000 psig, LHSV de 1,0 hl para cada catalizador)

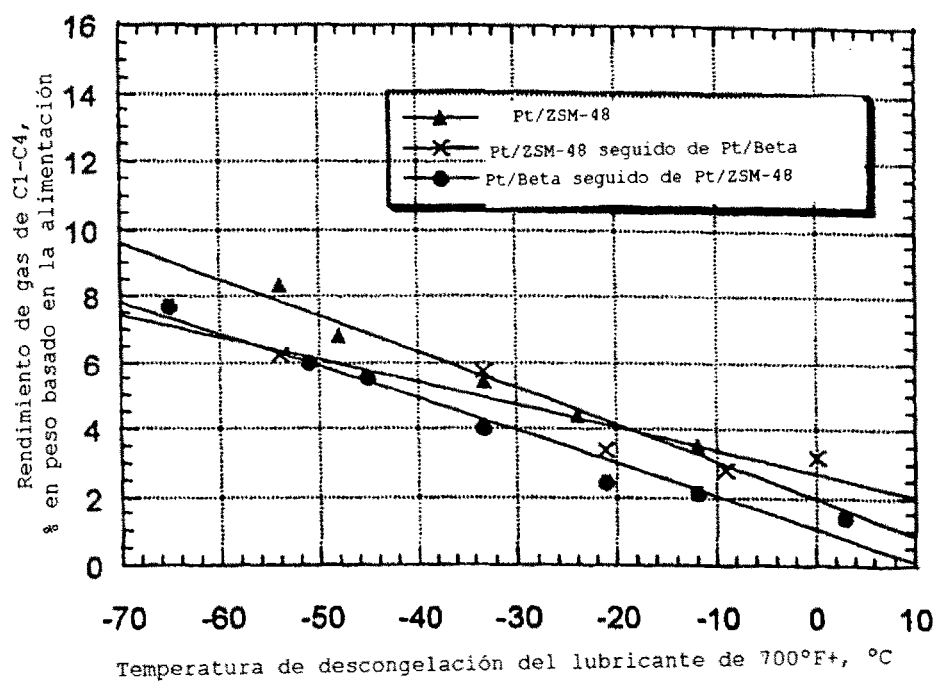


FIG. 6

Comparación de los rendimientos de nafta
frente a la rigurosidad del procesamiento
(Condiciones: 1000 psig, LHSV de 1,0 hl para cada catalizador)

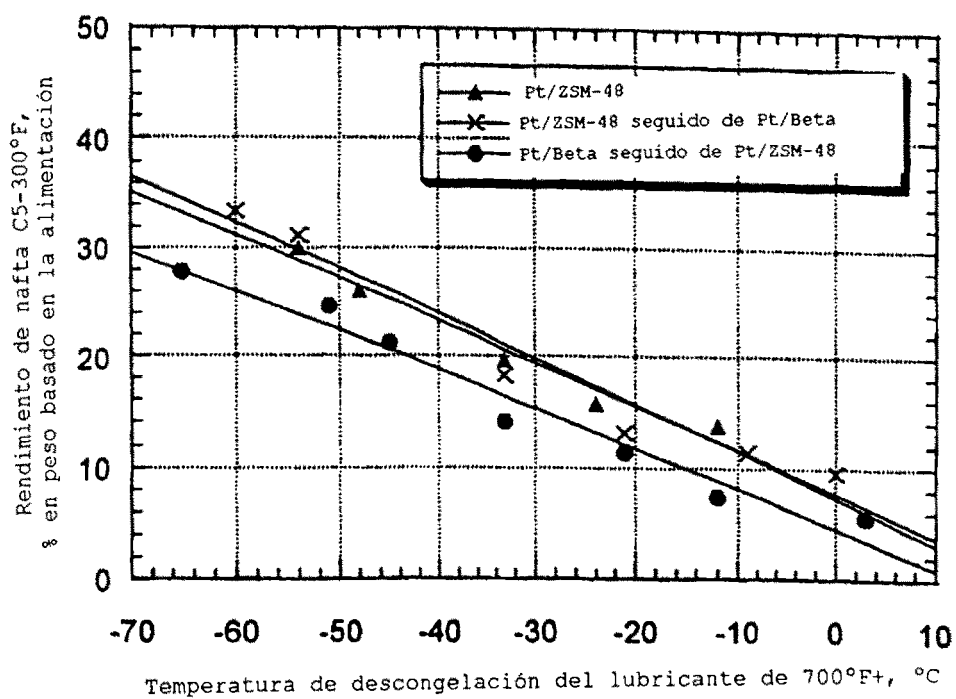


FIG. 7

Comparación de los rendimientos de diesel frente
a la rigurosidad del procesamiento
(Condiciones: 1000 psig, LHSV de 1,0 hl para cada catalizador)

