

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 173 814**

21 Número de solicitud: 200100637

51 Int. Cl.7: **B01J 27/053**

B01J 21/06

B01J 23/847

B01J 37/02

C07C 5/27

C10G 45/62

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **19.03.2001**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2002**

Fecha de la concesión: **30.07.2004**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:  
**14.08.2003**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2004**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2004**

73 Titular/es: **COMPAÑÍA ESPAÑOLA DE  
PETRÓLEOS, S.A. CEPSA**  
**Campo de las Naciones - Av. del Paternón, 12  
28042 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**  
**Pérez Pascual, Miguel Antonio;**  
**Ovejero Escudero, Francisco J.;**  
**Manzón Arechederra, José María;**  
**Chica Lara, Antonio y**  
**López Nieto, José Manuel**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

54 Título: **Nuevo catalizador a base de un óxido metálico sulfatado, procedimiento para su preparación y aplicaciones.**

57 Resumen:

Nuevo catalizador a base de un óxido metálico sulfatado, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

Dicho catalizador es un sólido fuertemente ácido que comprende esencialmente un soporte de un hidróxido sulfatado de un metal del grupo IV del Sistema Periódico de los Elementos, sobre el cual se encuentra soportado un metal del Grupo V y un metal del Grupo VIII.

El procedimiento comprende: (a) sulfatación de dicho soporte; (b) incorporación del componente metálico del Grupo V al producto de (a); (c) incorporación del metal del Grupo VIII al producto de (b); (d) calcinación del producto de (c); (e) reducción del producto calcinado de (d).

Uso en los procesos de isomerización de parafinas lineales o cíclicas.

ES 2 173 814 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

# ES 2 173 814 B1

## DESCRIPCIÓN

Nuevo catalizador a base de un óxido metálico sulfatado, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

### 5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la isomerización de parafinas lineales y cíclicas y más específicamente de los catalizadores empleados en dicho proceso.

10 Más concretamente la presente invención proporciona un nuevo catalizador a base de un óxido metálico sulfatado que tiene una mayor tolerancia y resistencia a los venenos más comunes de dicho proceso de isomerización.

### **Estado de la técnica anterior a la invención**

15 La isomerización de parafinas ligeras de 4 a 7 átomos de carbono, se efectúa a nivel comercial tanto con catalizadores de alúmina clorada como con aquellos basados en zeolitas de carácter ácido, conteniendo ambos una cierta cantidad de metal noble que mejora la estabilidad del catalizador.

20 Más recientemente han aparecido una serie de catalizadores basados en óxidos metálicos en forma sulfatada que destacan por su mayor actividad, obviando alguno de los inconvenientes de los dos primeros tipos de catalizador.

25 Los catalizadores de alúmina clorada descubiertos en los años 50, operan a una relativa baja temperatura, lo que resulta favorable desde el punto de vista del equilibrio termodinámico, pero exigen la adición continua de un derivado clorado para mantener la acidez y compensar las pérdidas de cloro. Estas pérdidas continuas se traducen en corrosión de los equipos con una negativa incidencia medioambiental. Como característica adicional de este tipo de catalizadores destaca su sensibilidad a la presencia de los venenos típicos de las corrientes de nafta, azufre y agua, que obliga a desulfurar y secar exhaustivamente la alimentación a la unidad.

30 El segundo tipo de catalizadores, basados en una zeolita, tipo Mordenita, ZSM-5, Z-Y, etc., que vienen siendo empleados a escala comercial desde 1970, obvian los problemas asociados a la adición del compuesto organoclorado, pero muestran una menor actividad que el catalizador de alúmina clorada, lo que exige trabajar a una mayor temperatura de reacción y, debido al desfavorable equilibrio termodinámico, alcanzan un menor grado de isomerización y, por tanto, de número de octano en el producto. Este tipo de catalizadores presenta una mayor tolerancia a los compuestos de azufre y al agua en la alimentación, siendo solo requerido el tratamiento previo de la alimentación en casos de alto grado de contaminación.

40 Los catalizadores basados en óxidos metálicos, ya sean promovidos con otros óxidos, como sulfatados, presentan una actividad similar a los catalizadores más activos, basados en alúmina clorada, sin requerir en ese caso la inyección en continuo de un derivado clorado.

45 Los trabajos con catalizadores sólidos basados en mezcla de óxidos fueron iniciados por Arata y colaboradores en 1979 (M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, J. Am. Chem. Soc., 101, 6439) cuando desarrollaron catalizadores basados en óxidos metálicos sulfatados de Fe, Ti, Zr y Hf, para la isomerización de butano y pentano. Básicamente el catalizador consistía en una mezcla de óxidos tratados con un ácido inorgánico como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

50 Este tipo de catalizadores y más específicamente el basado en Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentaban la actividad mayor cuando eran sometidos a una etapa de calcinación a 650°C. La presencia de sulfato estabiliza la fase tetragonal, activa para la isomerización de parafinas, impidiendo su transformación en forma monoclinica, inactiva, tal y como ocurre en ausencia de sulfato al efectuar la calcinación. Sí bien estos catalizadores mostraban una elevada actividad inicial, sufrían una rápida desactivación en tiempos relativamente cortos de uso.

55 La incorporación de un metal noble, con actividad hidrogenante-deshidrogenante, permitió superar la citada inestabilidad y de esta forma Hino y Arata en 1995 (M. Hino, K. Arata, Catal. Lett., 30, 25) anunciaron un nuevo catalizador ácido basado en zircona sulfatada conteniendo Pt, Ir, Rh, Ru, Os o Pd que presentaba una actividad, para la isomerización de n-butano, superior a la de cualquier catalizador conocido y que permitió durante más de 100 horas mantener la actividad isomerizante del catalizador.

60 En la patente americana US 5.036.035 y europea EP 174.836 se describe un catalizador sólido de isomerización conteniendo sulfato y al menos un elemento del Grupo VIII y un soporte de hidróxidos u óxidos del Grupo III y IV (seleccionado Zr). Se describe el método de preparación y el efecto del sistema de incorporación del metal de Grupo VIII en la estabilidad del catalizador. La calcinación y estabilización del catalizador se efectúa a una temperatura entre 450 y 800°C. La actividad del catalizador resultante es comparable a la del basado en alúmina clorada con Platino.

65 En la patente EP 925.830 se destacan los buenos resultados obtenidos con un catalizador preparado a partir de un óxido sulfatado de Aluminio y Zirconio conteniendo un metal del Grupo VIII-X. La calcinación se efectúa entre 300 y 700°C.

## ES 2 173 814 B1

Otros desarrollos se han basado en mezclas de varios óxidos. Así las patentes US 5.648.590, US 5.629.257 y EP 666.109 describen un catalizador basado en un óxido o hidróxido de un elemento del Grupo III o IV (recomendado Zirconio) sulfatado, un primer metal o combinación de metales del grupo del Platino, Paladio, Níquel, Platino y Renio y Platino y Estaño (recomendado Pt). Un segundo metal seleccionado del Grupo VIII (Hierro) y un tercer metal del Grupo V, VI y VII (recomendado Mn). En el resumen de dicha patente se citan los metales del Grupo V y VI como parte del catalizador, pero ni en los ejemplos de ninguna de las patentes, ni en la descripción de los catalizadores más activos y por tanto preferidos, existe un catalizador cuya composición contenga algún elemento de dichos grupos de metales, pues son desechados en favor del preferido Mn perteneciente al Grupo VII. Por otro lado las patentes reivindican como esencial la calcinación en al menos dos etapas para maximizar la actividad del catalizador resultante.

En la patente US 5.648.590 se describe y recomienda la aplicación del catalizador descrito anteriormente para la isomerización de parafinas en ausencia de hidrógeno.

En las patentes EP 408.318 y EP 365.147 se reivindica igualmente la operación en ausencia de hidrógeno y se describe el catalizador formado por un óxido o hidróxido del grupo III o IV (se recomienda Zirconio), un óxido o hidróxido de un metal del Grupo V, VI, VII (recomienda Mn o Mo) y por último un óxido o hidróxido del Grupo VIII (se recomienda Fe o Co).

No obstante, a pesar de los avances realizados en el campo, continua siendo necesaria la búsqueda de nuevos catalizadores, que sean más activos en dichos procesos de isomerización y al tiempo más resistentes al envenenamiento.

El presente solicitante ha dirigido sus esfuerzos investigadores en esta línea, los cuales han culminado en la obtención de un nuevo catalizador muy superior a los actuales, que constituye el objeto de la presente solicitud de patente.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado se refiere a un nuevo catalizador a base de un óxido metálico sulfatado, a un procedimiento para la preparación del mismo y a sus aplicaciones.

El catalizador de la presente invención se caracteriza por ser un sólido fuertemente ácido constituido esencialmente por un soporte de un hidróxido sulfatado de un metal del Grupo IV del Sistema Periódico de los Elementos, sobre el que hay soportado un metal del Grupo V y un metal del Grupo VIII, en una proporción del 0,2-1% y 0,1-1% en peso del catalizador final, respectivamente, considerados como óxidos.

Preferiblemente en la presente invención se usa como soporte el hidróxido de zirconio sobre el cual se soportan iones sulfato y Nb (como elemento preferido del Grupo V) y metales del grupo VIII tales como Níquel, Platino, Rutenio, Rodio, Osmio o combinaciones de ellos.

Para la obtención del procedimiento de la presente invención se efectúan las siguientes etapas:

- a) sulfatación, sin tratamiento previo de calcinación, de dicho soporte de hidróxido de metal del Grupo IV;
- b) incorporación del componente metálico del Grupo V al producto sulfatado de la etapa a);
- c) incorporación del elemento del Grupo VIII, al producto procedente de la etapa b);
- d) calcinación del producto procedente de la etapa c); y
- e) reducción del producto calcinado procedente de la etapa d).

Para llevar a cabo la sulfatación de la etapa (a) anterior pueden emplearse como fuentes de iones sulfato ácido sulfúrico con una concentración que puede variar entre 0,01 y 10 N, preferiblemente de 0,1 a 5 N. También pueden usarse otros precursores como fuentes de iones sulfato, tales como sulfato amónico en disoluciones con una concentración que puede variar desde 0,1 a 5 M, preferiblemente 0,2 a 2,5 M. Otros precursores que también pueden ser usados son: H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, ácido fluorosulfónico, cloruro de sulfurilo, etc., y en general todos aquellos compuestos que durante el proceso de calcinación del catalizador den lugar a grupos sulfato, de modo que la proporción final de azufre sea de 1-5% en peso, con respecto al peso de catalizador.

La introducción del Nb en la etapa (b) anterior, se realiza con una solución orgánica de un precursor orgánico de Nb, como puede ser el etóxido de niobio. Como disolvente orgánico puede usarse pentano, hexano, heptano, octano, y en general cualquier compuesto orgánico poco polar en el cual el precursor orgánico de Nb sea soluble. También puede usarse como fuente de Nb cualquier otro compuesto de Nb, como sales inorgánicas de Nb disueltas en agua, que durante la etapa de calcinación den lugar a óxido de niobio. En este caso la introducción del Nb se puede realizar por dos métodos diferentes: a) por impregnación húmeda a volumen de poro, b) por coprecipitación, donde, en este último caso, el Nb es adicionado a la disolución de zirconio a partir de la cual se obtiene el hidróxido de zirconio por precipitación con amoníaco.

## ES 2 173 814 B1

El contenido en Nb puede variar entre 0,2 y 1% en peso del peso final del catalizador, considerado en forma de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Una vez introducido el sulfato y el Nb se introduce el metal del grupo VIII en dicha etapa (c). Estos metales, como por ejemplo el Pt, se introducen por técnicas bien conocidas en el arte y, como ejemplo no limitativo por impregnación húmeda a volumen de poro de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico o un complejo de tetramin platino.

Después de esta última impregnación el material se somete a la calcinación de la etapa (d), la cual se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 800°C, preferiblemente entre 400 y 700°C, durante 1 a 24 horas, preferiblemente durante 1 a 10 horas.

Después de dicha calcinación, el material calcinado se somete a una etapa de reducción (e), la cual se lleva a cabo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 100 a 300°C, preferiblemente de 150-275°C, durante un período de tiempo de 0,5 a 10 horas, preferiblemente de 1 a 4 horas.

Gracias al procedimiento de la presente invención ha sido posible optimizar la composición del catalizador desde el punto de vista del proceso de sulfatación, definiéndose el contenido de sulfato la selección de los metales y detallando la concentración de cada uno de ellos. Asimismo, ha sido posible estudiar y definir las condiciones de calcinación que permiten obtener el catalizador más activo.

De acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, se obtiene un catalizador de alta fortaleza ácida, que muestra una excelente actividad y selectividad en la reacción de isomerización de parafinas de 4 a 7 átomos de carbono (superior, en todo caso, a la descrita hasta el momento para este tipo de catalizadores) y con una notable resistencia a la contaminación por azufre y agua que son los venenos más frecuentes en las corrientes que se tratan en este tipo de procesos de isomerización.

La presencia de Nb en el catalizador es importante porque permite obtener catalizadores activos y selectivos mediante calcinación a una temperatura inferior a la necesaria en ausencia de Nb. Más aún, la presencia de Nb aumenta la resistencia del catalizador a la desactivación por agua y compuestos de azufre presentes en la alimentación.

El catalizador así obtenido, que es muy activo a bajas temperaturas, es particularmente útil para la isomerización de fracciones ligeras del petróleo, en el sentido de que permite obtener productos con alto número de octano, ya que al trabajar a menores temperaturas, de acuerdo al equilibrio termodinámico para la isomerización de los hidrocarburos parafínicos ligeros, está favorecida la formación de isómeros con alta ramificación cuyo número de octano es mayor.

El catalizador de la presente invención permite efectuar la isomerización de parafinas ligeras en presencia de hidrógeno a niveles de isomerización próximos a los delimitados por el equilibrio termodinámico. Las condiciones de operación son función de la composición de la alimentación y de la presencia en mayor o menor medida de inhibidores o contaminantes en dicha alimentación. La temperatura de reacción es inferior a 300°C y preferiblemente entre 100 y 250°C, la relación molar hidrógeno a hidrocarburo se mantiene entre 0,5 y 5, la velocidad espacial volumétrica puede variar entre 0,2 y 10 h<sup>-1</sup> y la presión total requerida oscila entre 10 y 40 bar.

### Modos de realización de la invención

Los siguientes ejemplos tienen por objetivo ilustrar formas concretas de realización de la invención y las ventajas que de la misma derivan, sin pretender en absoluto limitar su alcance.

#### Ejemplo 1

##### *Síntesis de zircona sulfatada con Pt*

Se disuelven 52,34 gramos de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (Riedel de Haën) en 382,64 gramos de agua pura. La precipitación de hidróxido de zirconio se realiza adicionando NH<sub>4</sub>OH (Sigma, 25% NH<sub>3</sub>) lentamente, a razón de 6 ml/min. hasta alcanzar un pH final de 8,3. El proceso de precipitación se lleva a cabo con agitación vigorosa y midiendo el pH de forma continua. El precipitado obtenido se filtra, se lava y se seca en estufa a 160°C durante 16 horas. De esta manera se obtienen 20 gramos del soporte de hidróxido de zirconio al que se denomina soporte Z.

Se impregnan 10 gramos de soporte Z con 10 ml de una disolución de sulfato amónico por el método de impregnación húmeda a volumen de poro; este método consiste en añadir sobre la muestra sólida la cantidad necesaria de disolución para llenar su volumen de poro, de forma que quede húmeda y con aspecto homogéneo. El volumen de poro de la muestra se determina "a priori" con agua desionizada. Una vez conocida la cantidad de líquido que es capaz de admitir el hidróxido y la cantidad de muestra a impregnar, se puede calcular, tanto el volumen de disolución como la concentración de sulfato amónico necesaria para obtener el porcentaje másico deseado de sulfato en el hidróxido sulfatado final.

Después de la impregnación, la disolución se coloca en desecador durante una noche y luego se seca en estufa a 160°C durante 16 horas. De esta forma se obtiene una muestra de hidróxido de zirconio que contiene aproximadamente el 2% en peso, de azufre y que se denomina ZS. Dicha muestra fue impregnada por el método de impregnación húmeda

## ES 2 173 814 B1

a volumen de poro con una disolución de ácido hexacloroplátinico para conseguir un 0,5% de Pt, en peso, respecto al peso de catalizador. Después de la impregnación la muestra se pasa a desecador durante una noche y luego a estufa de 160°C durante 16 horas. De esta forma se obtiene la muestra que se denomina ZSPt.

### 5 Ejemplo 2

*Síntesis de zircona sulfatada con Nb y Pt por el método de impregnación húmeda a volumen de poro*

Se impregnan 5 gramos de ZS con Nb al 0,5% en peso, por el método de impregnación húmeda a volumen de poro, tal y como se ha descrito en el Ejemplo 1, usando una disolución de oxalato de Niobio en agua. Esta muestra después de la impregnación se pasa a desecador durante una noche y luego a estufa de 160°C durante 16 horas. Después dicha muestra se impregna por el método de impregnación húmeda a volumen de poro con una disolución de ácido hexacloroplátinico para conseguir un 0,5% de Pt, en peso, respecto al peso de catalizador. Después de la impregnación la muestra se seca, durante una noche, a temperatura ambiente y después en estufa a 160°C durante 16 horas. De esta forma se obtiene la muestra denominada como ZSNbPt.

### Ejemplo 3

*Isomerización de n-pentano y n-hexano sobre una muestra ZSPt*

La muestra sintetizada en el Ejemplo 1 fue usada en la isomerización de una mezcla formada por n-pentano y n-hexano (60% y 40% en peso, respectivamente). Esta muestra es tamizada a tamaños de 0,60-0,80 mm y las condiciones en las que se realiza la reacción son las siguientes: 30 bar de presión total, 2,26 h<sup>-1</sup> de WHSV y 2,93 de relación molar de hidrógeno/hidrocarburos.

Previamente a la reacción el catalizador es sometido a una etapa de calcinación "in situ" a 600°C durante 8 horas en presencia de aire, después se enfría hasta 250°C, temperatura a la cual el catalizador es reducido en presencia de hidrógeno (300 ml/min) durante 2 horas. Luego se baja hasta la temperatura de 160°C a la que se realiza la reacción de isomerización.

Los resultados obtenidos en dicha reacción se presentan en la Tabla 1, donde se ha representado cómo varía la conversión a 160°C con el tiempo de reacción para el n-hexano y n-pentano.

TABLA 1

*Actividad de la muestra ZSPt calcinada a 600°C. Variación de la conversión y la selectividad con el tiempo de reacción*

Tiempo reac., min	% Conv. n-C5	% Selec. C5	% Conv. n-C6	% Selec. C6's
74	49,7	99,3	77,9	95,9
115	45,4	99,5	73,6	96,8
127	47,1	99,4	74,2	97,0
136	51,5	99,1	76,3	96,1
152	51,0	99,2	77,8	95,4
162	49,9	99,4	77,3	96,8
177	49,6	99,4	76,0	96,6
195	50,6	99,4	77,7	95,5
206	51,4	99,3	76,9	96,1

# ES 2 173 814 B1

TABLA 1 (continuación)

Tiempo reac., min	% Conv. n-C5	% Selec. C5	% Conv. n-C6	% Selec. C6's
304	48,7	99,2	74,2	95,7
329	48,7	99,4	76,5	95,9
346	48,1	99,3	75,6	95,1
365	47,2	99,4	75,4	95,6

## Ejemplo 4

### Isomerización de n-pentano y n-hexano sobre una muestra ZSNbPt

La muestra sintetizada en el Ejemplo 2 fue usada en la isomerización de una mezcla formada por n-pentano y n-hexano (60% y 40% en peso, respectivamente). Esta muestra es tamizada a tamaños entre 0,60-0,80 mm y las condiciones en las que se realiza la reacción son las siguientes: 30 bar de presión total, 2,26 WHSV y 2,93 de relación hidrógeno/hidrocarburos.

Previamente a la reacción el catalizador se somete a una etapa de calcinación "in situ" a 600°C durante 8 horas en presencia de aire, después se enfría hasta 250°C donde el catalizador es reducido en presencia de hidrógeno (300 ml/min) durante 2 horas. Después se baja hasta la temperatura de 160°C a la que se realiza la reacción de isomerización.

Los resultados obtenidos en dicha reacción se presentan en la Tabla 2, donde se ha representado cómo varía la conversión a 160°C con el tiempo de reacción para el n-hexano y n-pentano.

TABLA 2

Actividad de la muestra ZSNbPt calcinada a 600°C. Variación de la conversión y la selectividad con el tiempo de reacción

Tiempo reac., min	% Conv. n-C5	% Selec. C5	% Conv. n-C6	% Selec. C6's
11	56,7	98,8	86,8	95,2
25	57,3	98,7	89,1	95,0
35	56,4	99,1	87,2	95,7
76	53,2	99,2	86,5	95,8
85	55,8	98,9	85,9	96,3
103	56,9	98,8	87,1	96,1
140	57,0	99,0	88,0	95,8
214	56,1	99,1	86,7	96,3
283	55,2	99,2	86,5	96,4
320	57,2	98,8	87,1	95,9
340	56,8	99,0	85,2	96,5
360	55,0	99,2	86,1	96,2

## ES 2 173 814 B1

Como se puede ver, la muestra que contiene Nb es entre un 5-10% más activa que la de referencia (sin Nb).

### Ejemplo 5

#### 5 Resistencia al envenenamiento por azufre

Para determinar la mayor tolerancia a la presencia de azufre del catalizador objeto de la presente invención, se han efectuado una serie de ensayos de reacción en los que se ha alimentado H<sub>2</sub>S con la mezcla de reactantes.

10 La introducción del H<sub>2</sub>S se lleva a cabo con una corriente de hidrógeno que contiene 100 ppm de H<sub>2</sub>S, dicha corriente se diluye con la cantidad necesaria de otra formada por hidrógeno puro, de esta manera se consigue obtener el caudal necesario de H<sub>2</sub> con las 20 ppm deseadas de H<sub>2</sub>S para llevar a cabo el estudio. Las condiciones de reacción fueron: 2,26WHSV, 2,93 H<sub>2</sub>/HC, 30 bar y 160°.

15 Se hicieron dos preparaciones diferentes para el estudio de la influencia del S. Los resultados obtenidos se muestran a continuación, expresando la relación de actividad de la muestra ZSNbPt con respecto a la ZSPt sin Niobio.

TABLA 3

20 *Actividad relativa de la muestra ZSNbPt con respecto a la ZSPt en presencia de 20 ppm de H<sub>2</sub>S*

Tiempo reac., min	Conv. n-C <sub>5n</sub>	% Conv. n-C <sub>6</sub>
200	1,14	1,0
300	2,05	1,38
400	3,0	3,0

30

Tal como puede deducirse de la tabla anterior, la presencia de Niobio en el catalizador de la presente invención, confiere una mayor resistencia a la contaminación con azufre, lo cual a su vez conduce a que la relación de actividades aumente con el tiempo de reacción.

35

### Ejemplo 6

#### Resistencia al envenenamiento por agua

40 Otra frecuente contaminación de la alimentación consiste en la presencia de agua que provoca la pérdida de actividad de los catalizadores de isomerización.

Para efectuar el estudio de la influencia del agua se introdujo H<sub>2</sub>O en la reacción junto con el hidrógeno. Conjuntamente con la mezcla de n-pentano y n-hexano se adicionó la cantidad necesaria de agua para alcanzar la concentración deseada de 20 ppm.

45

TABLA 4

50 *Actividad relativa de la muestra ZSNbPt con respecto a la ZSPt en presencia de 20 ppm de agua*

50

Tiempo reac., min	Conv. n-C <sub>5n</sub>	% Conv. n-C <sub>6</sub>
0	1,3	1,15
100	1,29	1,18
200	1,32	1,22
300	1,38	1,26
400	1,5	1,31
500	1,72	1,39
600	2,19	1,49
700	3,66	1,65

55

60

65

## ES 2 173 814 B1

Claramente queda de manifiesto cómo el catalizador de la presente invención, conteniendo Niobio, presenta una mayor tolerancia al efecto del agua en la alimentación, siendo más notoria a tiempos más largos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



# ES 2 173 814 B1

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador para isomerización de parafinas **caracterizado** por ser un sólido fuertemente ácido que comprende un soporte de un hidróxido sulfatado de un metal del Grupo IV del Sistema Periódico de los Elementos, sobre el que se encuentran soportado:
- niobio, el cual está presente en el catalizador en una proporción comprendida entre 0,2 y 1% en peso, considerado en forma de óxido de niobio, con respecto al peso total del catalizador, y
  - 10 - un metal del Grupo VIII.
- 15 2. Un catalizador, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho soporte está constituido por hidróxido de zirconio sulfatado.
3. Un catalizador, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho metal del grupo VIII está seleccionado del grupo formado por níquel, platino, paladio, rutenio, rodio, osmio o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 4. Un catalizador, según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho metal del grupo VIII forma parte del catalizador en una proporción comprendida entre 0,1 y 1% en peso, con respecto al peso total del catalizador considerado en forma de sus óxidos.
5. Un catalizador, según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho metal del grupo VIII es platino.
- 25 6. Un catalizador, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción de azufre en el catalizador de 1-5% en peso con relación al peso del catalizador.
7. Procedimiento para la preparación de un catalizador para isomerización de parafinas, tal y como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- 30 a) sulfatación, sin tratamiento previo de calcinación, de dicho soporte de hidróxido de metal del Grupo IV;
  - b) incorporación del niobio al producto sulfatado de la etapa a);
  - 35 c) incorporación del metal del grupo VIII al producto procedente de la etapa b)
  - d) calcinación del producto procedente de la etapa c) ; y
  - e) reducción del producto calcinado procedente de la etapa d).
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicha etapa (a) de sulfatación se lleva a cabo empleando una fuente de iones sulfato seleccionada entre ácido sulfúrico, sulfato amónico, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, ácido fluorosulfónico y cloruro de sulfurilo.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque dicha fuente de iones sulfato es ácido sulfúrico 0,01 N - 10 N.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la concentración de dicho ácido sulfúrico es 0,1 N - 5 N.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque dicha fuente de iones sulfato es sulfato amónico en disolución a una concentración 0,1 M - 5 M.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la concentración de dicho sulfato amónico es 0,2 M y 2,5 M.
- 55 13. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicha etapa (b) de incorporación del niobio se lleva a cabo con una solución orgánica de un precursor orgánico de Nb.
- 60 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque dicho precursor orgánico de Nb está seleccionado entre etóxido de niobio y oxalato de Niobio.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el disolvente orgánico de dicha solución orgánica está seleccionado entre pentano, hexano, heptano y octano.
- 65 16. Procedimiento según la reivindicación 7 **caracterizado** porque dicha etapa (b) de incorporación del niobio se lleva a cabo con una solución acuosa de una sal inorgánica de Nb disuelta en agua.

## ES 2 173 814 B1

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la incorporación del Nb se lleva a cabo por el método de impregnación húmeda a volumen de poro.

5 18. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la incorporación del Nb se lleva a cabo por el método de coprecipitación adicionando el niobio a la disolución de hidróxido de zirconio, a partir de la cual se obtiene el hidróxido de zirconio por precipitación con amoníaco, precipitando simultáneamente ambos elementos.

10 19. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la incorporación del metal del grupo VIII se lleva a cabo por impregnación húmeda a volumen de poro de una solución acuosa de un derivado de dicho metal.

20 20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque dicha solución acuosa es una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico o un complejo de tetramin platino.

15 21. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicha calcinación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 800°C, durante 1 a 24 horas.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque dicha calcinación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C durante 1 a 10 horas.

20 23. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicha reducción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 100-300°C, durante 0,5-10 horas.

25 24. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque dicha reducción se lleva a cabo a una temperatura de 150-275°C, durante 1-4 horas.

25 25. Uso del catalizador definido por una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en procesos de isomerización de parafinas lineales o cíclicas de 4 a 7 átomos de carbono para obtener isómeros ramificados de mayor número de octano.

30 26. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dichos isómeros ramificados de mayor número de octano son componentes de gasolinas.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 173 814

② N° de solicitud: 200100637

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.03.2001

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: B01J 27/053, 21/06, 23/847, 37/02, C07C 5/27, C10G 45/62

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 666109 A (SUN COMPANY) 09.08.1995, página 3, líneas 21-27,34-36,41-47,51-53; página 4, líneas 18-24,30-35,41-46;49-54; página 5, líneas 1-2,6-7,12-20,25-33,47-58; página 6, líneas 2-4; reivindicaciones 6,8,12-15,17,24,26,27,30,31. (Citada en la descripción)	1-3,5,7, 9-14,17, 22-38
X	EP 365147 A (SUN REFINING & MARKETING CO.) 25.04.1990, página 3; página 6, líneas 56-58; reivindicaciones 1-4,6,8,10,11. (Citada en la descripción)	1-3,5,7, 9-14,22-30, 33-36
X	US 5019671 A (C.-Y. HSU et al.) 28.05.1991, columna 1, línea 54 - columna 2, línea 68; columna 3, líneas 1-18; reivindicaciones 1-3,6,9.	1-3,5,7-10, 33-38
A	US 5837641 A (C.D. GOSLING et al.) 17.11.1998	1-38
A	EP 860208 A (ENITECNOLOGIE, S.P.A.) 26.08.1998	1-38

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.05.2002

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/1