(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 714 567**

(51) Int. CI.:

***B01J 29/74*** (2006.01)
***B01J 29/70*** (2006.01)
***C01B 39/48*** (2006.01)
***C10G 45/64*** (2006.01)
***C10G 65/04*** (2006.01)
***B01J 37/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2006 PCT/US2006/047399**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2007 WO07070521**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 06839336 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 1976632**

(54) Título: **ZSM-48 de alta actividad y métodos de desparafinado**

(30) Prioridad:

**13.12.2005 US 749809 P**
**08.12.2006 US 636288**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**29.05.2019**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**MAZZONE, DOMINICK, NICHOLAS;**
**LAI, WENYIH, FRANK y**
**HELTON, TERRY, EUGENE**

(74) Agente/Representante:

**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

ZSM-48 de alta actividad y métodos de desparafinado

Campo de la invención

Esta invención se refiere a una ZSM-48 de alta actividad. Más en particular, se prepara una ZSM-48 de alta actividad con pureza definida, estando la ZSM-48 exenta de cristales simiente distintos de ZSM-48.

Antecedentes de la invención

La demanda de aceites de base de alta calidad para la formulación de aceites para motores y otras necesidades de lubricación está creciendo debido a preocupaciones medioambientales acrecentadas. La calidad de los aceites de base se está viendo afectada por las demandas de aceites de base que satisfagan los requerimientos del grupo II o el grupo III. Así, se ejerce presión sobre la producción de aceites de base que satisfagan los requerimientos de índice de viscosidad (IV), viscosidad, punto de fluidez y/o volatilidad impuestos por las regulaciones gubernamentales y los fabricantes de equipos originales. La capacidad de refinado con disolventes solo para satisfacer económicamente estas demandas incrementadas de mayor calidad de los aceites de base es limitada. Incluso con el uso de aditivos, los aceites formulados requieren mayor calidad del aceite de base para satisfacer las demandas de los motores modernos. También, el suministro de crudos que sean ricos en parafinas es limitado.

Se ha desarrollado el desparafinado catalítico como una alternativa a los métodos basados en disolventes para producir aceites de base de alta calidad. Los catalizadores de desparafinado actúan por dos mecanismos diferentes: los catalizadores que actúan principalmente por isomerización y los catalizadores que actúan principalmente por hidrocraqueo. Hay pocos catalizadores de desparafinado, si hay, con la capacidad de actuar solamente por un mecanismo a la exclusión del otro. El desparafinado por hidrocraqueo puede hacerse con materias primas de calidad relativamente baja. Sin embargo, estas alimentaciones requieren típicamente condiciones de reacción más rigurosas para conseguir la calidad del aceite de base fijada como objetivo y esto conduce a rendimientos de aceite de base menores y a etapas de tratamiento adicionales para aminorar las especies no deseables formadas por hidrocraqueo.

Los catalizadores de desparafinado que actúan principalmente por isomerización convierten las moléculas de cera en moléculas de cadena ramificada. Las moléculas de cadena ramificada pueden presentar propiedades deseables con respecto al IV y al punto de fluidez. La ZSM-48 es un ejemplo de dicho catalizador de desparafinado. Como se observa en la Patente de EE. UU. número 5,075,269, la ZSM-48 se prepara usando compuestos de amonio dicuaternario como agentes dirigentes. Tanto el agente dirigente como la relación sílice-alúmina pueden influir en la morfología del cristal, aunque la elección del agente dirigente es el factor más importante. Cuando se usa un agente dirigente de diamina o tetraamina, se producen cristales en forma de varilla o aguja. A relaciones altas de sílice : alúmina usando un agente dirigente de amonio dicuaternario, la ZSM-48 producida presenta una morfología plaquetaria. A medida que disminuye la relación sílice : alúmina usando las técnicas preparativas descritas en la Patente de EE. UU. número 5,075,269 o la Patente de EE. UU. número 6,923,949, la pureza del cristal llega a ser un problema creciente a medida que se producen formas cristalinas competidoras distintas de ZSM-48, o la ZSM-48 contiene simientes de zeolita heteroestructurales.

Se sabe que la morfología del cristal puede afectar al comportamiento del catalizador, especialmente con respecto a la actividad y a la estabilidad del catalizador. También, es deseable generalmente tener un pequeño tamaño de cristalito ya que los cristales más pequeños favorecen asimismo una actividad y estabilidad mayores debido a una mayor superficie para una cantidad de catalizador determinada.

Sería altamente ventajoso tener cristales de ZSM-48 que pudieran prepararse con alta pureza y que tuvieran alta actividad cuando se usaran como catalizador, al tiempo que presentaran una morfología favorable.

Sumario de la invención

La invención se refiere a una composición de ZSM-48 de alta pureza que está exenta de cristales simiente distintos de ZSM-48 y exenta de ZSM-50, según la reivindicación 1 adjunta. En varias realizaciones, los cristales de ZSM-48 pueden ser cristales tal y como se obtuvieron por síntesis, de la forma de hidrógeno o de la forma de sodio. Opcionalmente, la composición puede contener kenyaita, o preferiblemente, la composición está exenta de kenyaita. En otra realización, la composición de ZSM-48 está exenta de cristales distintos de ZSM-48. En otra realización más, la composición de ZSM-48 está exenta de cristales con una morfología fibrosa. En aún otra realización, la composición de ZSM-48 puede contener opcionalmente cristales con forma de aguja. Preferiblemente, la composición de ZSM-48 está exenta de cristales con forma de aguja.

En otra realización, la invención proporciona un método para preparar cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis que contengan un agente dirigente de estructura de hexametonio, en donde los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis están exentos de ZSM-50 y cristales simiente distintos de ZSM-48, según la reivindicación 14 adjunta. El método incluye preparar una mezcla acuosa de sílice o sal de silicato, alúmina o sal de aluminato, sal de hexametonio y base alcalina. La mezcla tiene las siguientes relaciones molares: sílice : alúmina de

70 a 110, base : sílice de 0,1 a 0,3 y sal de hexametonio : sílice de 0,01 a 0,05. Preferiblemente, la relación base : sílice es de 0,14 a 0,18. Preferiblemente, la relación sal de hexametonio : sílice es 0,015 a 0,025. Se calienta la mezcla preparada con agitación durante un tiempo y a una temperatura suficientes para la formación de cristales.

En una realización adicional, se proporciona un método para desparafinar una materia prima hidrocarbonada según la reivindicación 19 adjunta. El método incluye poner en contacto la materia prima con catalizador de ZSM-48 según una realización de la invención en condiciones de desparafinado catalítico para producir una materia prima desparafinada. El catalizador comprende cristales de ZSM-48 que tienen una relación molar sílice : alúmina de 70 a 110 y que están exentos de cristales simiente distintos de ZSM-48 y exentos de ZSM-50.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM preparados en una relación plantilla : sílice de 0,023 y que muestra la presencia de algunos cristales en forma de aguja.

La figura 2 es una fotomicrografía que muestra la ausencia de cristales en forma de aguja para cristales de ZSM-48 preparados a partir de una mezcla de reacción que tiene una relación plantilla : sílice de 0,018.

La figura 3 es una fotomicrografía que muestra la presencia de cristales en forma de aguja para cristales de ZSM-48 preparados a partir de una mezcla de reacción que tiene una relación plantilla : sílice de 0,029.

La figura 4 es una fotomicrografía que muestra la ausencia de cristales en forma de aguja para cristales de ZSM-48 preparados a partir de una mezcla de reacción que tiene una relación plantilla : sílice de 0,019.

La figura 5 es una gráfica que muestra el rendimiento de iso-C10 como una función de la conversión de n-C10.

La figura 6 es una gráfica que muestra la temperatura del reactor frente a la temperatura requerida para satisfacer el punto de fluidez de 370 °C.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a cristales de ZSM-48 de alta pureza en una morfología particular exenta de cristales simiente distintos de ZSM-48 y exenta de ZSM-50, y a un método para preparar la composición de ZSM-48. Los cristales de ZSM-48 pueden ser cristales «tal y como se obtuvieron por síntesis» que todavía contienen la plantilla orgánica, o los cristales pueden ser cristales calcinados, tales como cristales de ZSM-48 de la forma sodio, o los cristales pueden ser cristales calcinados y sometidos a intercambio iónico, tales como los cristales de ZSM-48 de la forma hidrógeno. Por «exento de cristales simiente distintos de ZSM-48» se quiere decir que la mezcla de reacción usada para formar la ZSM-48 no contiene cristales simiente distintos de ZSM-48. En su lugar, los cristales de ZSM-48 sintetizados según la invención, se sintetizan con cristales simiente de ZSM-48 para siembra. Por «exento de kenyaita y ZSM-50» se quiere decir que la keniata y la ZSM-50, si hay, están presentes en cantidades que no son detectables por difracción de rayos X. De manera similar, la ZSM-48 de alta pureza según la invención también está exenta de otros cristales distintos de ZSM-48 hasta el punto de que esos otros cristales tampoco son detectables por difracción de rayos X. Esta determinación de no detectable se hizo en un instrumento Bruker D4 Endeavor, fabricado por Bruker AXS, y equipado con un detector de alta velocidad Vantec 1. Se hizo funcionar el instrumento usando un estándar de polvo de silicio (Nist 640B) que es un material sin estrés. La anchura a mitad de la altura (fwhm, en inglés) para el pico estándar a 28,44 grados 2 teta es 0,132. El tamaño del paso es 0,01794 grados y el tiempo/paso es 2,0 segundos. El barrido 2 teta usó un objetivo de Cu a 35 kv y 45 ma. Por «exento de cristales fibrosos» y «exento de cristales con forma de aguja» se quiere decir que los cristales fibrosos y/o en forma de aguja, si hay, están presentes en cantidades que no son detectables por microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés). Pueden usarse fotomicrografías de SEM para identificar cristales con diferentes morfologías. La escala de resolución (1 µm) se muestra en las fotomicrografías en las figuras presentes.

El patrón de difracción de rayos X (XRD, en inglés) de los cristales de ZSM-48 según la invención es el presentado por la ZSM-48, es decir, las separaciones D y las intensidades relativas corresponden a las de la ZSM-48 pura. Si bien puede usarse XRD para establecer la identidad de una zeolita determinada, no puede usarse para distinguir una morfología particular. Por ejemplo, las formas de tipo aguja y de tipo plaqueta para una zeolita determinada presentarán los mismos modelos de difracción. Para distinguir entre diferentes morfologías, es necesario usar una herramienta analítica con mayor resolución. Un ejemplo de dicha herramienta es la microscopía electrónica de barrido (SEM). Pueden usarse fotomicrografías de SEM para identificar cristales con diferentes morfologías.

Los cristales de ZSM-48 después de la retirada del agente dirigente estructural presentan una morfología particular y una composición molar según la fórmula general:

$$(n)SiO_2 : Al_2O_3$$

donde el valor de n es de 70 a 110, preferiblemente de 80 a 100, más preferiblemente de 85 a 95. En otra realización, el valor de n es al menos 70, o al menos 80, o al menos 85. En aún otra realización, el valor de n es 110

o menor, o 100 o menor, o 95 o menor. En otras realizaciones más, puede reemplazarse el Si por Ge y puede reemplazarse el Al por Ga, B, Fe, Ti, V y Zr.

La forma tal y como se obtuvo por síntesis de los cristales de ZSM-48 se prepara a partir de una mezcla que tiene agente dirigente de sílice, alúmina, base y sal de hexametonio. En una realización, la relación molar de agente dirigente estructural : sílice en la mezcla es menor que 0,05; o menor que 0,025; o menor que 0,022. En otra realización, la relación molar de agente dirigente estructural : sílice en la mezcla es al menos 0,01; o al menos 0,015; o al menos 0,016. En otra realización más, la relación molar de agente dirigente estructural : sílice en la mezcla es de 0,015 a 0,025; preferiblemente de 0,016 a 0,022. En una realización, la forma tal y como se obtuvo por síntesis de cristales de ZSM-48 tiene una relación molar sílice : alúmina de 70 a 110. En otra realización más, la forma tal y como se obtuvo por síntesis de los cristales de ZSM-48 tiene una relación molar sílice : alúmina de al menos 70, o al menos 80, o al menos 85. En aún otra realización, la forma tal y como se obtuvo por síntesis de los cristales de ZSM-48 tiene una relación molar sílice : alúmina de 110 o menor, o 100 o menor, o 95 o menor. Para una preparación determinada cualquiera de la forma tal y como se obtuvo por síntesis de los cristales de ZSM-48, la composición molar contendrá sílice, alúmina y agente dirigente. Se debería observa que la forma tal y como se obtuvo por síntesis de los cristales de ZSM-48 puede tener relaciones molares ligeramente diferentes de las relaciones molares de los agentes reaccionantes de la mezcla de reacción usada para preparar la forma tal y como se obtuvo por síntesis. Este resultado puede tener lugar debido a la incorporación incompleta del 100 % de los agentes reaccionantes de la mezcla de reacción en los cristales formados (a partir de la mezcla de reacción).

La zeolita ZSM-48 en forma calcinada o tal y como se obtuvo por síntesis forma típicamente aglomerados de pequeños cristales que pueden tener tamaños de cristal en el intervalo de aproximadamente 0,01 µm a aproximadamente 1 µm. Estos pequeños cristales son deseables ya que conducen, en general, a mayor actividad. Cristales más pequeños significa una superficie mayor, que conduce a un mayor número de sitios catalíticos activos por cantidad de catalizador determinada. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 en forma calcinada o tal y como se obtuvieron por síntesis tienen una morfología que contiene cristales no fibrosos. Por fibroso se quiere decir cristales que tienen una relación L/D > 10/1, donde L y D representan la longitud y el diámetro del cristal. En otra realización, los cristales de ZSM-48 en forma calcinada o tal y como se obtuvieron por síntesis tienen una cantidad baja o están exentos de cristales con forma de aguja. Por forma de aguja se quiere decir cristales que tienen una relación L/D < 10/1, preferiblemente menor que 5/1, más preferiblemente entre 3/1 y 5/1. La SEM muestra que los cristales preparados según los métodos en la presente memoria no presentan cristales detectables que tengan una morfología fibrosa o en forma de aguja. Esta morfología sola o unida a relaciones sílice : alúmina bajas conduce a catalizadores con alta actividad, así como características medioambientales deseables.

La composición de ZSM-48 se prepara a partir de una mezcla acuosa de reacción que comprende sílice o sal de silicato, alúmina o sal de aluminato soluble, base y agente dirigente. Para conseguir la morfología cristalina deseada, los agentes reaccionantes en la mezcla de reacción tienen las siguientes relaciones molares:

$SiO_2 : Al_2O_3$ = 70 a 110

$H_2O : SiO_2$ = 1 a 500

$OH^- : SiO_2$ = 0,1 a 0,3

$OH^- : SiO_2$ (preferido) = 0,14 a 0,18

Plantilla : $SiO_2$ = 0,01 - 0,05

Plantilla : $SiO_2$ (preferido) = 0,015 a 0,025

En las relaciones anteriores, se proporcionan dos intervalos tanto para la relación base : sílice como para la relación agente dirigente de estructura : sílice. Los intervalos más amplios para estas relaciones incluyen mezclas que dan como resultado la formación de cristales de ZSM-48 con alguna cantidad de kenyaita y/o morfología de tipo aguja. Para situaciones donde no se desee kenyaita y/o morfología de tipo aguja, deberían usarse los intervalos preferidos, como se ilustra además a continuación en los ejemplos.

La fuente de sílice es preferiblemente sílice precipitada y está comercialmente disponible en Degussa. Otras fuentes de sílice incluyen sílice en polvo, incluyendo sílice precipitada tal como Zeosil® y geles de sílice, sílice coloidal de ácido silícico tales como Ludox® o sílice disuelta. En presencia de una base, estas otras fuentes de sílice pueden formar silicatos. La alúmina puede estar en forma de sal soluble, preferiblemente la sal sódica y está comercialmente disponible en US Aluminate. Otras fuentes de aluminio adecuadas incluyen otras sales de aluminio tales como cloruro, alcoholatos de aluminio o alúmina hidratada tal como gamma alúmina, pseudobohemita y alúmina coloidal. La base usada para disolver el óxido de metal puede ser cualquier hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio o potasio, hidróxido de amonio, hidróxido dicuaternario y similares. El agente dirigente es una sal de hexametonio tal como dicloruro de hexametonio o hidróxido de hexametonio. El anión (distinto de cloruro) pueden ser otros aniones tales como hidróxido, nitrato, sulfato, otro haluro y similares. El dicloruro de hexametonio es dicloruro de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,6-hexanodiamonio.

En la síntesis de los cristales de ZSM-48, los agentes reaccionantes que incluyen sal de silicato, sal de aluminato, base y agente dirigente se mezclan con agua en las relaciones explicadas anteriormente y se calientan con agitación a una temperatura de 100 ºC a 250 °C. Se añaden cristales simiente de ZSM-48 a la mezcla de reacción. Los cristales simiente de ZSM-48 se añaden para aumentar la velocidad de formación de los cristales, pero sin afectar de otro modo a la morfología del cristal. La preparación está exenta de otros tipos distintos de ZSM-48 de cristales simiente tales como zeolita beta. Los cristales de ZSM-48 se purifican, normalmente por filtración, y se lavan con agua desionizada.

Los cristales obtenidos a partir de la síntesis según la invención tienen una composición que está exenta de cristales simiente distintos de ZSM-48 y exenta de ZSM-50. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 tendrán una cantidad baja de kenyaita. En una realización, a la cantidad de kenyaita puede ser un 5 % o menos, o un 2 % o menos, o un 1 % o menos. En una realización alternativa, los cristales de ZSM-48 pueden ser de kenyaita.

En una realización, los cristales obtenidos a partir de la síntesis según la invención tienen una morfología que está exenta de morfología fibrosa. No se desea una morfología fibrosa, ya que esta morfología del cristal inhibe la actividad desparafinante catalítica de la ZSM-48. En otra realización, los cristales obtenidos a partir de la síntesis según la invención tienen una morfología que contiene un porcentaje bajo de morfología de tipo aguja. La cantidad de morfología de tipo aguja presente en los cristales de ZSM-48 puede ser un 10 % o menor, o 5 % o menor, o 1 % o menor. En una realización alternativa, los cristales de ZSM-48 pueden ser de morfología de tipo aguja. Se prefieren cantidades bajas de cristales con forma de aguja para algunas aplicaciones, ya que se cree que los cristales con forma de aguja reducen la actividad de la ZSM-48 para algunos tipos de reacciones. Para obtener una morfología deseada en alta pureza, deberían emplearse las relaciones sílice : alúmina, base : sílice y agente dirigente : sílice en la mezcla de reacción según las realizaciones de la invención. Adicionalmente, si se desea una composición exenta de kenyaita y/o morfología de tipo aguja, deberían usarse los intervalos preferidos.

Según la Patente de EE. UU. número 6,923,949, se usa simiente distinta de ZSM-48 heteroestructural para preparar cristales de ZSM-48 con una relación sílice : alúmina menor que 150 : 1. Según la Patente de EE. UU. 6,923,949, la preparación de ZSM-48 pura con relaciones sílice : alúmina hasta 50 : 1, o menores, depende del uso de las simientes heteroestructurales tales como simientes de zeolita beta.

Si no se usan cristales de simiente heterogéneos, ya que se sintetiza ZSM-48 con relaciones sílice : alúmina cada vez más bajas, la formación de la impureza de ZSM-50 empieza a ser más de un factor. Las relaciones de agente dirigente : sílice mayores que aproximadamente 0,025 producen típicamente agregados de fase mezclados que contienen cristales en forma de aguja. Preferiblemente, la relación de agente dirigente : sílice es aproximadamente 0,022 o menor. Las relaciones de agente dirigente : sílice por debajo de aproximadamente 0,015 empiezan a producir un producto que contiene kenyaita. La kenyaita es un silicato estratificado amorfo y es una forma de arcilla natural. No presenta actividad de tipo zeolítico. En su lugar, es relativamente inerte en presencia de condiciones de reacción presentes típicamente cuando se expone una materia prima a ZSM-48. Así, si bien la presencia de kenyaita en una muestra de ZSM-48 es tolerable en algunas aplicaciones, la presencia de kenyaita tiende a reducir la actividad global de la ZSM-48. Las relaciones hidróxido : sílice (u otra base : sílice) y las relaciones sílice : alúmina también son importantes para la morfología de los cristales formados, así como para la pureza de los cristales formados. Las relaciones sílice : alúmina también son importantes para la actividad catalítica. La relación base : sílice es un factor que afecta a la formación de kenyaita. El uso de un agente dirigente de hexametonio es un factor para la producción de un producto que no contenga material fibroso. La formación de morfología de tipo aguja es una función de la relación sílice : alúmina y la relación agente dirigente de la estructura : sílice.

Los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis deberían secarse parcialmente al menos previamente a su uso o a tratamiento adicional. El secado puede lograrse por calentamiento a temperaturas entre 100 ºC y 400°C, preferiblemente entre 100 ºC y 250°C. Las presiones pueden ser atmosféricas o subatmosféricas. Si se efectúa secado en condiciones de vacío parcial, las temperaturas pueden ser menores que aquellas a presiones atmosféricas.

Los catalizadores están ligados típicamente con un aglutinante o material de matriz previamente a su uso. Los aglutinantes son resistentes a las temperaturas del uso deseado y son resistentes al desgaste. Los aglutinantes pueden ser catalíticamente activos o inactivos e incluyen otras zeolitas, otros materiales inorgánicos tales como arcillas y óxidos de metal tales como alúmina, sílice y sílice-alúmina. Las arcillas pueden ser caolín, bentonita y montmorillonita y están comercialmente disponibles. Pueden combinarse con otros materiales tales como silicatos. Otros materiales de matriz porosos además de sílice-alúminas incluyen otros materiales binarios tales como sílice-magnesia, sílice-toria, sílice-circonia, sílice-berilia y sílice-titania, así como materiales ternarios tales como sílice-alúmina-magnesia, sílice-alúmina-toria y sílice-alúmina-circonia. La matriz puede estar en forma de un cogel. La ZSM-48 ligada puede oscilar de un 10 % a 100 % en peso de ZSM-48, basado en ZSM-48 ligada siendo el equilibrio aglutinante.

Los cristales de ZSM-48 como parte de un catalizador también pueden usarse con un componente de hidrogenación de metal. Los componentes de hidrogenación de metal pueden ser de los grupos 6 a 12 de la tabla periódica basada en el sistema IUPAC que tiene los grupos 1 a 18, preferiblemente los grupos 6 y 8 a 10. Los ejemplos de tales metales incluyen Ni, Mo, Co, W, Mn, Cu, Zn, Ru, Pt o Pd, preferiblemente Pt o Pd. También pueden usarse mezclas

de metales de hidrogenación tales como Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W y Pt/Pd, preferiblemente Pt/Pd. La cantidad de metal o metales de hidrogenación puede oscilar desde un 0,1 % a 5 % en peso, basado en catalizador. Los métodos para cargar metal en catalizador ZSM-48 son conocidos e incluyen, por ejemplo, la impregnación de catalizador de ZSM-48 con una sal de metal del componente de hidrogenación y calentamiento. El catalizador de ZSM-48 que contiene metal de hidrogenación también puede sulfurarse previamente a su uso. El catalizador también puede vaporizarse previamente a su uso.

Los catalizadores de ZSM-48 son útiles como catalizadores de desparafinado para materias primas hidrocarbonadas. Una materia prima preferida es un aceite de base lubricante. Dichas materias primas son alimentaciones que contienen cera que hierven en el intervalo de los aceites lubricantes, que tienen típicamente un punto de destilación del 10 % mayor que 650 °F (343 °C), medido por ASTM D 86 o ASTM D2887, y derivan de fuentes minerales o sintéticas. Las alimentaciones pueden derivar de una serie de fuentes tales como aceites derivados de procedimientos de refinado con disolventes tales como refinados, aceites desparafinados parcialmente con disolventes, aceites desasfaltados, destilados, gasóleos obtenidos a vacío, gasóleos de coquizadora, gachas de parafina, aceites de desaceitado de parafinas y similares, y ceras de Fischer-Tropsch. Las alimentaciones preferidas son gachas de parafina y ceras de Fischer-Tropsch. Las gachas de parafina derivan típicamente de alimentaciones hidrocarbonadas por desparafinado con disolventes o propano. Las gachas de parafina contienen algo de aceite residual y son típicamente desaceitadas. Los aceites de desaceitado de parafinas derivan de gachas de parafina desaceitadas. Las ceras de Fischer-Tropsch se preparan por el procedimiento sintético de Fischer-Tropsch.

Las materias primas pueden tener altos contenidos de contaminantes de nitrógeno y azufre. Las alimentaciones que contienen hasta un 0,2 % en peso de nitrógeno, basado en alimentación y hasta un 3,0 % en peso de azufre pueden tratarse en el presente procedimiento. Los contenidos de azufre y nitrógeno pueden medirse por métodos estándar ASTM D5453 y D4629, respectivamente.

Las materias primas pueden hidrotratarse previamente al desparafinado. Para el hidrotratamiento, los catalizadores son aquellos eficaces para hidrotratamiento tales como los catalizadores que contienen metales del grupo 6 (basado en el formato de la tabla periódica de la IUPAC que tiene los grupos del 1 al 18), metales de los grupos 8 a 10 y sus mezclas. Los metales preferidos incluyen níquel, tungsteno, molibdeno, cobalto y sus mezclas. Estos metales o mezclas de metales están presentes típicamente como óxidos o sulfuros en soportes de óxidos de metal refractarios. La mezcla de metales también puede estar presente como catalizadores de metal masivos en donde la cantidad de metal es del 30 % en peso o mayor, basado en catalizador. Los soportes de óxido de metal adecuados incluyen óxidos tales como sílice, alúmina, sílice-alúminas o titania, preferiblemente alúmina. Las alúminas preferidas son alúminas porosas tales como gamma o eta. La cantidad de metales, individualmente o en mezclas, oscila de aproximadamente un 0,5 % a 35 % en peso, basado en el catalizador. En el caso de mezclas preferidas de metales de los grupos 9 a 10 con metales del grupo 6, los metales de los grupos 9 a 10 están presentes en cantidades desde un 0,5 % a 5 % en peso, basado en catalizador y los metales del grupo 6 están presentes en cantidades desde un 5 % a 30 % en peso. Las cantidades de los metales pueden medirse por métodos especificados por ASTM para metales individuales incluyendo espectroscopia de absorción atómica o espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

Las condiciones de hidrotratamiento incluyen temperaturas de hasta 426 °C, preferiblemente de 150 ºC a 400 °C, más preferiblemente de 200 °C a 350 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1480 kPa a 20 786 kPa (de 200 psig a 3000 psig), preferiblemente de 2859 kPa a 13 891 kPa (de 400 psig a 2000 psig), una velocidad espacial de 0,1 $h^{-1}$ a 10 $h^{-1}$, preferiblemente de 0,1 $h^{-1}$ a 5 $h^{-1}$, y una relación de hidrógeno a alimentación de 89 $m^3/m^3$ a 1780 $m^3/m^3$ (de 500 scf/B a 10 000 scf/B), preferiblemente de 178 $m^3/m^3$ a 890 $m^3/m^3$.

Las condiciones de desparafinado incluyen temperaturas de hasta 426 °C, preferiblemente de 250 °C a 400 °C, más preferiblemente de 275 °C a 350 °C, presiones de 791 kPa a 20 786 kPa (de 100 psig a 3000 psig), preferiblemente de 1480 kPa a 17 339 kPa (de 200 psig a 2500 psig), velocidades espaciales horarias del líquido de 0,1 a 10 $h^{-1}$, preferiblemente de 0,1 a 5 $h^{-1}$ y tasas de gas tratado con hidrógeno de 45 $m^3/m^3$ a 1780 $m^3/m^3$ (de 250 scf/B a 10 000 scf/B), preferiblemente de 89 $m^3/m^3$ a 890 $m^3/m^3$ (de 500 scf/B a 5000 scf/B).

La materia prima desparafinada puede ser hidroacabada. Se desea hidroacabar el producto que resulta del desparafinado para ajustar las calidades del producto a las especificaciones deseadas. El hidroacabado es una forma de hidrotratamiento suave dirigido a saturar las olefinas de rango lubricante y los compuestos aromáticos residuales, así como a retirar los heteroátomos restantes y los cuerpos de color. El hidroacabado de posdesparafinado se realiza normalmente en cascada con la etapa de desparafinado. En general, el hidroacabado se realizará a temperaturas de aproximadamente 150 °C a 350 °C, preferiblemente de 180 °C a 250 °C. Las presiones totales son típicamente de 2859 kPa a 20 786 kPa (aproximadamente de 400 psig a 3000 psig). La velocidad espacial horaria del líquido es típicamente de 0,1 $h^{-1}$ a 5 $h^{-1}$, preferiblemente de 0,5 $h^{-1}$ a 3 $h^{-1}$ y las tasas de gas tratado con hidrógeno de 44,5 $m^3/m^3$ a 1780 $m^3/m^3$ (de 250 scf/B a 10 000 scf/B).

Los catalizadores de hidroacabado son aquellos que contienen metales del grupo 6 (basado en el formato de la tabla periódica de la IUPAC que tiene los grupos del 1 al 18), metales de los grupos 8 a 10 y sus mezclas. Los metales preferidos incluyen al menos un metal noble con una función de hidrogenación fuerte, especialmente platino, paladio y sus mezclas. La mezcla de metales también puede estar presente como catalizadores de metal masivos, en donde

la cantidad de metal es del 30 % en peso o mayor, basado en catalizador. Los soportes de óxido de metal adecuados incluyen óxidos de baja acidez tales como sílice, alúmina, sílice-alúminas o titania, preferiblemente alúmina. Los catalizadores de hidroacabado preferidos para saturación de compuestos aromáticos comprenderán al menos un metal que tenga una función de hidrogenación relativamente fuerte en un soporte poroso. Los materiales de soporte típicos incluyen materiales de óxidos amorfos o cristalinos tales como alúmina, sílice y sílice-alúmina. El contenido de metal del catalizador con frecuencia es tan alto como aproximadamente un veinte por cierto en peso para metales que no sean nobles. Los metales nobles están presentes normalmente en cantidades no mayores que aproximadamente un 1 % en peso. Un catalizador de hidroacabado preferido es un material mesoporoso que pertenezca a la clase o la familia de catalizadores M41S. La familia de catalizadores M41S son materiales mesoporosos que tienen altos contenidos de sílice, cuya preparación se describe además en *J. Amer. Chem. Soc*., 1992, 114, 10834. Los ejemplos incluyen MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Mesoporoso se refiere a catalizadores que tienen tamaños de poro de 15 a 100 Angstroms. Un miembro preferido de esta clase es MCM-41, cuya preparación se describe en la patente de EE. UU. número 5,098,684. MCM-41 es una fase no estratificada, porosa, inorgánica, que tiene una disposición hexagonal de poros de tamaño uniforme. La estructura física de la MCM-41 es como un haz de pajitas, en donde la abertura de las pajitas (el diámetro de celda de los poros) varía entre 15 y 100 Angstroms. La MCM-48 tiene una simetría cúbica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. número 5,198,203 mientras que la MCM-50 tiene una estructura laminar. La MCM-41 puede fabricarse con aberturas de poro de diferentes tamaños en el intervalo de mesoporo. Los materiales mesoporosos pueden llevar un componente de hidrogenación metálico, que es al menos uno de los metales del grupo 8, el grupo 9 o el grupo 10. Se prefieren metales nobles, especialmente metales nobles del grupo 10, lo más preferiblemente Pt, Pd o sus mezclas.

Los cristales de ZSM-48 fabricados según la invención tienen una relación sílice : alúmina relativamente baja. Esta relación sílice : alúmina menor significa que los presentes catalizadores son más ácidos. A pesar de esta acidez incrementada, tienen una actividad y selectividad superiores, así como excelentes rendimientos. También tienen beneficios medioambientales desde el punto de vista de los efectos para la salud de la forma cristalina y el tamaño pequeño del cristal también es beneficioso para la actividad catalítica.

Además de las realizaciones descritas anteriormente, en otra realización más, la invención se refiere a una composición de ZSM-48 de alta pureza que tiene una relación molar sílice : alúmina de 70 a 110, estando la ZSM-48 exenta de cristales siembra distintos de ZSM-48 y cristales fibrosos. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 también tienen un bajo contenido o están exentos de cristales con forma de aguja. Otra realización se refiere a cristales de ZSM-48 que en una forma tal y como se obtuvieron por síntesis comprenden ZSM-48 que tiene una relación molar sílice : alúmina de 70 a 110 y se forman de una mezcla de reacción que contienen un agente dirigente de hexametonio en una relación molar de hexametonio : sílice de 0,01 a 0,05, preferiblemente de 0,015 a 0,025. En esta realización, los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis están exentos de cristales simiente distintos de ZSM-48 y cristales fibrosos. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 también tienen un bajo contenido de cristales con forma de aguja o están exentos de cristales con forma de aguja.

En otra realización adicional, los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis se calcinan, retirándose de ese modo el agente dirigente de estructura de hexametonio para formar ZSM-48 en la forma de sodio de alta pureza. Esta ZSM-48 en la forma de sodio también puede someterse a intercambio iónico para formar ZSM-48 en la forma de hidrógeno. En otra realización más, la forma tal y como se obtiene por síntesis de los cristales de ZSM-48 o la ZSM-48 calcinada (forma de Na o forma de H) se combina con al menos uno de: un aglutinante y un metal de hidrogenación.

En aún otra realización, la invención se refiere a un método para preparar cristales de ZSM-48 que comprende: preparar una mezcla acuosa de sílice o sal de silicato, alúmina o sal de aluminato, sal de hexametonio y base de álcali, en donde la mezcla tiene las siguientes relaciones molares: sílice : alúmina de 70 a 110; base : sílice de 0,1 a 0,3; preferiblemente de 0,14 a 0,18 y sal de hexametonio : sílice de 0,01 a 0,05; preferiblemente de 0,015 a 0,025; calentar la mezcla con agitación durante un tiempo y a una temperatura suficientes para la formación de cristales. Se añaden cristales simiente de ZSM-48 a la mezcla de reacción. El procedimiento anterior da como resultado cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis que contenían el agente dirigente de la estructura de hexametonio.

Esta invención se ilustra además por los siguientes ejemplos.

**Ejemplo Comparativo 1**

Se preparó una mezcla de 1200 g de agua, 40 g de cloruro de hexametonio (solución al 56 %), 228 g de Ultrasil PM (un polvo de sílice precipitada de Degussa), 12 g de solución de aluminato de sodio (45 %), y 40 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 106 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 20,15 |

| | | |
|---|---|---|
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,023 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave de 2 litros con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. Los expertos en la materia reconocerán que factores tales como el tamaño del autoclave y el tipo de mecanismo de agitación pueden hacer deseables otras velocidades de agitación y otros tiempos. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se obtuvo por síntesis muestra que el material estaba constituido por aglomerados de cristales con morfologías mezcladas (cristales con forma de aguja y con forma irregular). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2/Al_2O_3$ de ~ 100/1. La figura 1 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM-48. Este ejemplo comparativo con la relación plantilla : sílice de 0,023 muestra la presencia de algunos cristales en forma de aguja.

**Ejemplo Comparativo 2**

Se preparó una mezcla de agua, de cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil PM, solución de aluminato de sodio (45 %) y solución de hidróxido de sodio al 50 %. La mezcla preparada tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 106 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 20,15 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,018 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se obtuvo por síntesis muestra que el material estaba constituido por aglomerados de cristales pequeños con formas irregulares (con un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 0,05 micrómetros). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2/Al_2O_3$ de ~ 94/1. La figura 2 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM resultantes. La figura 2 muestra la ausencia de cristales en forma de aguja para la ZSM-48 según la invención.

**Ejemplo 3**

Se preparó una mezcla de agua, cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil Modified, solución de aluminato de sodio (45 %), solución de hidróxido de sodio al 50 % y 5 % en peso (relativo a la carga de sílice) de cristales simiente de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 103 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 14,8 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,029 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se obtuvo por síntesis muestra que el material estaba constituido por aglomerados de cristales alargados (en forma de aguja) (con un tamaño de cristal promedio < 1 micrómetro). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2/Al_2O_3$ de ~ 95/1. La figura 3 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM resultantes. Este ejemplo comparativo muestra la presencia de cristales con forma de aguja para la ZSM-48 sintetizada de una mezcla de reacción que tiene una relación plantilla : sílice de 0,029.

**Ejemplo 4**

Se preparó una mezcla de agua, cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil Modified, solución de aluminato de sodio (45 %), solución de hidróxido de sodio al 50 % y 5 % en peso (relativo a la carga de sílice) de cristales simiente de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 103 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 14,7 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,019 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 24 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se obtuvo por síntesis muestra que el material estaba constituido por aglomerados de cristales pequeños con formas irregulares (con un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 0,05 micrómetros). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2 /Al_2O_3$ de 89. La figura 4 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM resultantes. Este ejemplo de cristales de ZSM-48 según la invención muestra la ausencia de cristales en forma de aguja.

**Ejemplo 5**

Se preparó una mezcla de agua, cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil Modified, solución de aluminato de sodio (45 %), solución de hidróxido de sodio al 50 % y 3,5 % en peso (relativo a la carga de sílice) de cristales simiente de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 103 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 14,6 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,015 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la mezcla de ZSM-48 y trazas de impurezas de kenyaita.

**Ejemplo 6**

Se preparó una mezcla de agua, cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil Modified, solución de aluminato de sodio (45 %), solución de hidróxido de sodio al 50 % y 3,5 % en peso (relativo a la carga de sílice) de cristales simiente de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 102,4 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 14,8 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,20 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,20 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,019 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis sintetizado de una mezcla de reacción que tenía una relación base : sílice de 0,20 mostró la mezcla de ZSM-48 e impurezas de kenyaita.

**Ejemplo 7**

Se preparó una mezcla de agua, cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil PM, solución de aluminato de sodio (45 %), solución de hidróxido de sodio al 50 % y 3,5 % en peso (respecto a la carga de sílice) de cristales simiente de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 102,4 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 14,8 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,15 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,15 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,019 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-48.

**Ejemplo Comparativo 8**

Se preparó una mezcla de agua, de cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil PM, solución de aluminato de sodio (45 %) y solución de hidróxido de sodio al 50 %. La mezcla preparada tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 90 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 20,1 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na^+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,025 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró la topología típica de ZSM-48 y se identificaron trazas de impurezas de ZSM-50. El producto mostró la presencia de algo de morfología de tipo aguja.

**Ejemplo 9**

Se mezclaron 65 partes (base: calcinada 538 °C) de cristal de ZSM-48 de alta actividad (ejemplo #4) con 35 partes de alúmina de pseudoboehmita (base: calcinada 538 °C) en un mortero Simpson. Se añadió suficiente agua para producir una pasta extruíble en una extrusora Bonnot de 5 cm (2 pulgadas). Se extruyó la mezcla de ZSM-48, alúmina de pseudoboehmita y pasta que contenía agua y se secó en un horno hotpack a 121 °C durante la noche. Se calcinó el extruido seco en nitrógeno @ 538 °C para descomponer y retirar la plantilla orgánica. Se humidificó el extruido calcinado de $N_2$ con aire saturado y se intercambió con nitrato de amonio 1 N para retirar sodio (espec: < 500 ppm de Na). Después del intercambio con nitrato de amonio, se lavó el extruido con agua desionizada para retirar los iones nitrato residuales previamente al secado. Se secó el excluido intercambiado de amonio a 121 °C durante la noche y se calcinó en aire a 538 ºC. Después de la calcinación en aire, se vaporizó el extruido durante 3 horas @ 482 ºC (900 °F). El extruido vaporizado se impregnó de nitrato de tetraaminoplatino (0,6 % en peso de Pt) usando humedad incipiente. Después de impregnación, se secó durante la noche el extruido a 121 ºC (250 °F) y se calcinó en aire a 360 °C para convertir la sal de nitrato de tetraamina en óxido de platino.

**Ejemplo 10**

Se ensayó el catalizador de desparafinado del ejemplo 9 en un ensayo de hidroisomerización de n-$C_{10}$. Se variaron las temperaturas del catalizador de 162 ºC a 257 °C con flujo de $H_2$ (100 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto, en inglés) a una presión de 1 atm para ajustar las conversiones de n-$C_{10}$ de 0 %+ a 95 %+. El catalizador que contenía ZSM-48 de alta actividad mostró excelentes rendimientos de iso-$C_{10}$ con craqueo mínimo como una función de la conversión de n-$C_{10}$ y la temperatura de reacción. La figura 5 es una gráfica que muestra el rendimiento de iso-$C_{10}$ como una función de la conversión de n-$C_{10}$ para un catalizador según una realización de la invención y un catalizador con una relación sílice : alúmina de aproximadamente 200.

**Ejemplo 11**

Este ejemplo se refiere a la preparación de HA-ZSM-48 con simiente con cristales de ZSM-48 regulares. Se preparó una mezcla usando agua, cloruro de hexametonio (solución al 56 %), Ultrasil PM, solución de aluminato de sodio (45 %) y solución de hidróxido de sodio al 50 %. Después se añadió aproximadamente un 5 % en peso (relativo a la carga de sílice) de simiente de ZSM-48 a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 103 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 14,7 |
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,019 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 24 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró fase pura de la topología de ZSM-48. Los cristales tal y como se obtuvieron por síntesis se convirtieron en la forma de hidrógeno por dos intercambios iónicos con solución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 250 °F (120 °C) y calcinación a 1000 °F (540 °C) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2/Al_2O_3$ de ~ 88,5/1.

**Ejemplo Comparativo 12**

Este ejemplo muestra la preparación de ZSM-48 con simiente usando un 5 % en peso (respecto a la carga de sílice) de cristales beta. Se describe la siembra heteroestructural usando cristales beta en la Patente de EE. UU. número 6,923,949. Se preparó una mezcla de 1000 g de agua, 25 g de cloruro de hexametonio (solución al 56 %), 190 g de Ultrasil PM (un polvo de sílice precipitada producida en Degussa), 10 g de solución de aluminato de sodio (45 %), y 33,3 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %. Se añadieron después a la mezcla 10 g de simiente beta ($SiO_2/Al_2O_3$ ~ 35/1). La mezcla tenía la siguiente composición molar:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | = | 106 |
| $H_2O/SiO_2$ | = | 20 |

| | | |
|---|---|---|
| $OH^-/SiO_2$ | = | 0,17 |
| $Na+/SiO_2$ | = | 0,17 |
| Plantilla/$SiO_2$ | = | 0,018 |

Se hizo reaccionar la mezcla a 320 °F (160 °C) en un autoclave de 2 litros con agitación a 26 rad/s (250 rpm) durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 250 °F (120 °C). El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró fase pura de la topología de ZSM-48. Claramente, no se observó fase beta en el modelo XRD del producto sintetizado. Los cristales tal y como se obtuvieron por síntesis se convirtieron en la forma de hidrógeno por dos intercambios iónicos con solución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 250 °F (120 °C) y calcinación a 1000 °F (540 °C) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2/Al_2O_3$ de ~ 87,2.

**Ejemplo Comparativo 13**

Este ejemplo muestra la preparación de ZSM-48 usando simiente con un 10 % en peso (respecto a la carga de sílice) de simientes beta. Se usaron los mismos agentes reaccionantes, la misma formulación y el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, excepto que se añadió doble cantidad de cristales beta como agente de siembra. El modelo XRD del material tal y como se obtuvo por síntesis mostró fase pura de la topología de ZSM-48. Claramente, no se observó fase beta en el modelo XRD del producto sintetizado. Los cristales tal y como se obtuvieron por síntesis se convirtieron en la forma de hidrógeno por dos intercambios iónicos con solución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 250 °F (120 °C) y calcinación a 1000 °F (540 °C) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar $SiO_2/Al_2O_3$ de ~ 80/1.

**Ejemplo 14**

Se ensayaron los productos de los ejemplos 11 a 13 usando un ensayo de adsorción de hexano. El ensayo de adsorción de hexano es una medida del volumen de poro de un catalizador determinado. Los catalizadores calcinados preparados como anteriormente se calentaron en un analizador termogravimétrico (TGA) con hidrógeno a 500 °C durante 30 minutos. Después se enfrió el catalizador seco a 90 ºC y se expuso a n-hexano a una presión parcial de 10 kPa (75 torr). Los cambios de peso como adsorción de n-hexano se midieron por microequilibrio en el instrumento TGA. También se determinó un valor alfa para cada cristal. El valor alfa para un catalizador es una medida estandarizada de la actividad del catalizador respecto a la actividad de un catalizador de referencia. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

| Muestra | n-Hexano, (mg/g) | % Beta estimado en producto | Valor alfa |
|---|---|---|---|
| Ejemplo 11, reacción de HA-ZSM-48 sembrado con cristales de ZSM-48. | 37,7 | 0 | 70 |
| Ejemplo 12. Reacción de HA-ZSM-48 sembrado con ~ 5 % (a sílice cargada) de simiente beta. | 42,4 | ~ 5,3 | ~ 125 |
| Ejemplo 13. Reacción de HA-ZSM-48 sembrado con ~ 10 % (a sílice cargada) de simiente beta. | 48,3 | ~ 12 | 180 |
| Cristales de simiente beta usados en los ejemplos 12 y 13 | 126 | 100 | 690 |

Basándose en los datos mostrados en la tabla 1, los cristales simiente beta añadidos no se disolvieron en la cristalización y permanecieron en el producto sintetizado. La conclusión se soportó por los datos de adsorción crecientes de n-hexano en los ejemplos 12 y 13. La conclusión también estaba soportada por el valor alfa creciente de los catalizadores a medida que aumentaba el porcentaje en peso de beta en los cristales. La adsorción de n-hexano y los incrementos del valor alfa demuestran que los cristales de ZSM-48 con una simiente heterogénea tienen una reactividad diferente que los cristales de ZSM-48 con una simiente homogénea.

Obsérvese que el valor alfa es una indicación aproximada de la actividad de craqueo catalítico del catalizador comparado con un catalizador estándar y proporciona la constante de velocidad relativa (velocidad de conversión de hexano normal por volumen de catalizador por unidad de tiempo). Se basa en la actividad del catalizador de craqueo sílice-alúmina altamente activo, tomada como alfa de 1 (constante de velocidad = 0,016 $s^{-1}$). El ensayo alfa es conocido de manera convencional y se describe, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. número 3,354,078; en el *Journal of Catalysis*, vol. 4, p. 527 (1965); vol. 6, p. 278 (1966) y vol. 61, p. 395 (1980).

**Ejemplo 15**

Este ejemplo compara el crédito de la actividad para ZSM-48 según la invención respecto a un ZSM-48 con una relación sílice : alúmina mayor. Se desparafinó una gacha de parafina de 600 N a 1000 psig (6996 kPa), LHSV de 1,0 *l*/h y velocidad del gas tratado de 2500 scf/B (445 $m^3/m^3$). La figura 6 es una gráfica que muestra la temperatura del reactor frente a la temperatura requerida para satisfacer 370 °C + punto de fluidez. En la figura 6, la diferencia entre la línea superior (que representa ZSM-48 con una relación sílice : alúmina mayor) y la línea inferior (ZSM-48 según la invención) representa el crédito de la actividad.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende cristales de ZSM-48 que tienen una relación molar sílice : alúmina de 110 o menor y se prepara usando cristales simiente de ZSM-48, en donde la composición está exenta de cristales simiente distintos de ZSM-48 y exenta de ZSM-50.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 están exentos de cristales con una morfología fibrosa.

3. La composición según la reivindicación 2, en donde los cristales de ZSM-48 están exentos de cristales con una morfología de tipo aguja.

4. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 están exentos de kenyaita.

5. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 tienen una relación sílice : alúmina menor que 100.

6. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 están exentos de cristales distintos de ZSM-48.

7. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de: un aglutinante y un metal de hidrogenación.

8. La composición según la reivindicación 7, en donde el metal de hidrogenación es un metal noble.

9. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 son de la forma de sodio, de la forma de hidrógeno o tal y como se obtuvieron por síntesis.

10. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 se preparan a partir de una mezcla que contiene un agente dirigente de la estructura de hexametonio en una relación molar de agente dirigente de la estructura : sílice de 0,01 a 0,05.

11. La composición según la reivindicación 10, en donde la relación molar de agente dirigente estructural : sílice en la mezcla es de 0,015 a 0,025.

12. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis tienen una relación sílice : alúmina de 100 o menor.

13. La composición según la reivindicación 1, en donde los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis tienen una relación sílice : alúmina de al menos 70.

14. Un método para preparar cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis según la reivindicación 1, que contienen un agente dirigente de estructura de hexametonio, en donde los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis están exentos de ZSM-50 y cristales simiente distintos de ZSM-48, comprendiendo el método:

preparar una mezcla acuosa de sílice o sal de silicato, alúmina o sal de aluminato, sal de hexametonio y base alcalina, en donde la mezcla tiene las siguientes relaciones molares: sílice : alúmina de 70 a 110; base : sílice de 0,1 a 0,3 y sal de hexametonio : sílice de 0,01 a 0,05 y

calentar la mezcla con agitación durante un tiempo y a una temperatura suficientes para la formación de cristales,

en donde los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis se prepararán usando cristales simiente de ZSM-48.

15. El método según la reivindicación 14, en donde la mezcla tiene una relación molar de base : sílice de 0,14 a 0,18.

16. El método según la reivindicación 14, en donde la mezcla tiene una relación molar de sal de hexametonio : sílice de 0,015 a 0,025.

17. El método según la reivindicación 14, en donde los cristales de ZSM-48 tal como se obtuvieron por síntesis se combinan con al menos uno de: un aglutinante y un componente de hidrogenación metálico.

18. El método según la reivindicación 14, en donde los cristales de ZSM-48 tal y como se obtuvieron por síntesis tienen una relación sílice : alúmina de 70 a 110.

19. Un método para desparafinar una materia prima hidrocarbonada que comprende: poner en contacto la materia prima con catalizador de ZSM-48 en condiciones de desparafinado catalítico para producir una materia prima

desparafinada, comprendiendo el catalizador cristales de ZSM-48 con una relación molar de sílice : alúmina de 70 a 110 y preparada usando cristales simiente de ZSM-48, estando el catalizador exento de cristales simiente distintos de ZSM-48 y exento de ZSM-50.

**Figura 1/6**

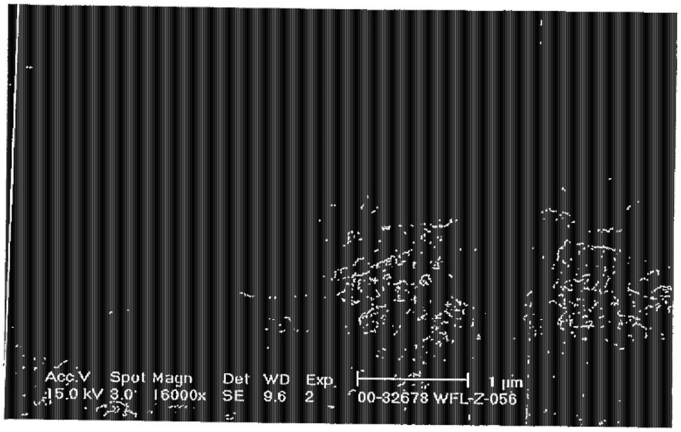



**Figura 2/6**

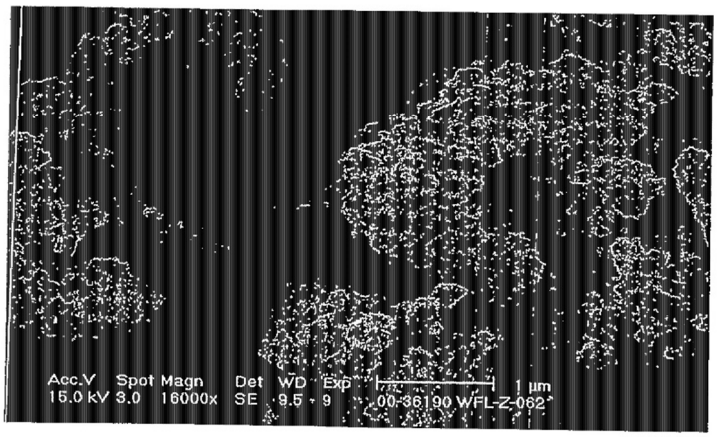


**Figura 3/6**

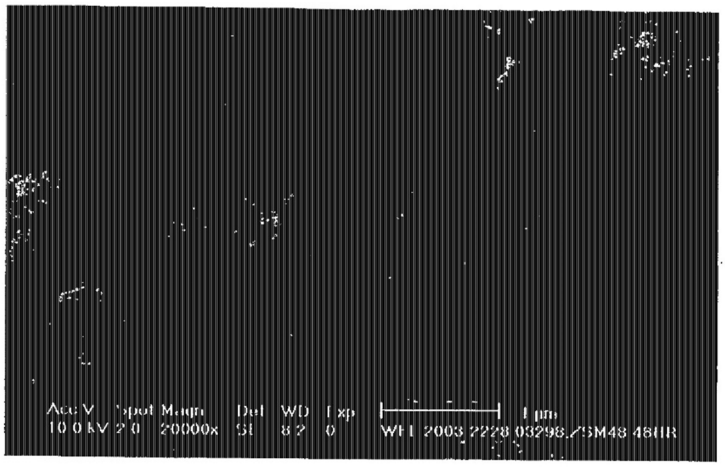



**Figura 4/6**

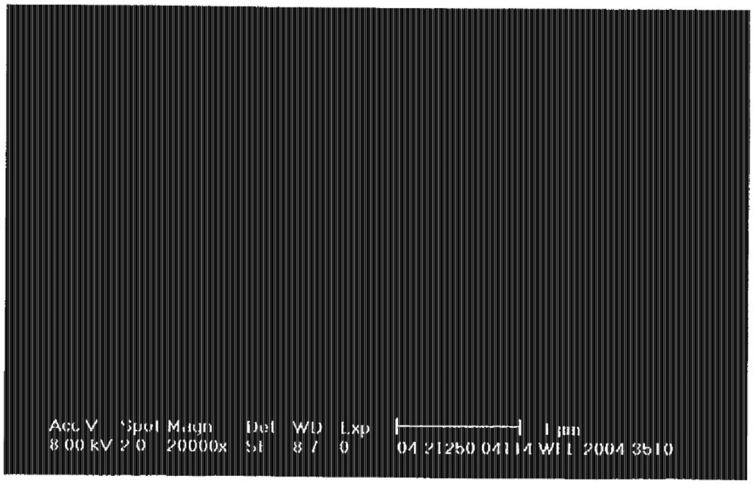


**Figura 5/6**

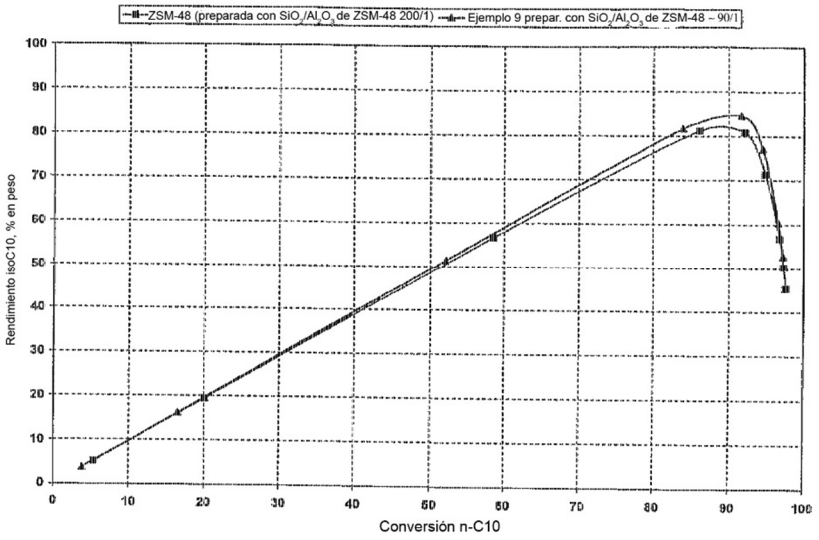
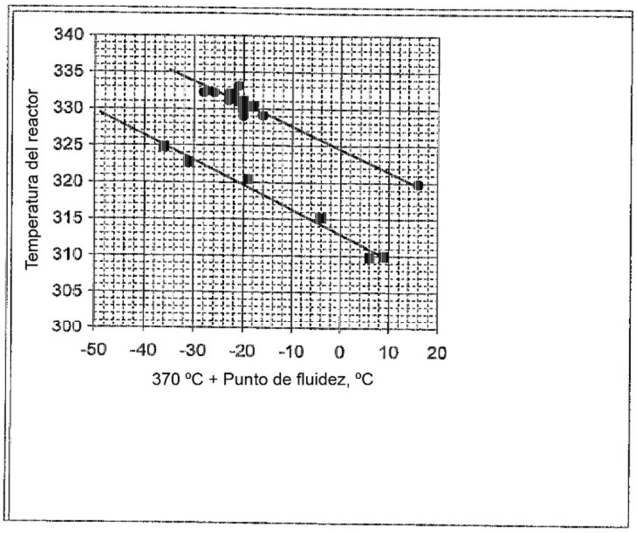

ZSM-48 (preparada con SiO2/Al2O3 de ZSM-48 200/1)
Ejemplo 9 prepar. con SiO2/Al2O3 de ZSM-48 ~ 90/1
Rendimiento isoC10, % en peso
Conversión n-C10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

**Figura 6/6**




♦ = ZSM-48 con relación $SiO_2$ : $Al_2O_3$ de aproximadamente 200

■ = ZSM-48 con relación $SiO_2$ : $Al_2O_3$ según una realización de la invención