

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 175**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2006 PCT/US2006/047400**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2007 WO07070522**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 06845295 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 1973654**

54 Título: **Hidroprocesado con catalizadores de ZSM-48 mezclados**

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:  
**07.08.2019**

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:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 722 175 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Hidroprocesado con catalizadores de ZSM-48 mezclados

Campo de la invención

Esta invención se refiere a procesos que implican mezclas de catalizadores de ZSM-48.

## 5 Antecedentes de la invención

La demanda de aceites base de alta calidad para la formulación en aceites de motor y otras necesidades de lubricación está aumentada debido a las elevadas preocupaciones medioambientales. La calidad de los aceites base está siendo afectada por demandas de aceites base que cumplan los requisitos del Grupo II o Grupo III. Por consiguiente hay presión para producir aceites base que cumplan los requisitos de índice de viscosidad (IV), viscosidad, punto de escurrimiento y/o volatilidad impuestos por las regulaciones gubernamentales y los fabricantes de equipo original. La capacidad del refinado por disolventes solos para cumplir económicamente estas demandas aumentadas de mayor calidad de aceites base es limitada. Incluso con el uso de aditivos, los aceites formulados necesitan mayor calidad de aceite base para cumplir las demandas de los motores modernos. Además, el suministro de crudos que son ricos en parafinas, está limitado.

15 El desparafinado catalítico se ha desarrollado como una alternativa a los métodos basados en disolventes para producir aceites base de alta calidad. Los catalizadores de desparafinado funcionan mediante dos mecanismos diferentes: los catalizadores que funcionan principalmente por isomerización y los catalizadores que funcionan principalmente por hidrodeseintegración. Hay pocos, si hay alguno, catalizadores de desparafinado con la capacidad de funcionar solamente por un mecanismo con la exclusión del otro. El desparafinado por hidrodeseintegración puede hacerse con aceites base de calidad relativamente baja. Sin embargo, estas materias primas típicamente necesitan condiciones de reacción más severas para alcanzar la calidad de aceites base objetivo y esto lleva a menores rendimientos de aceite base y más etapas de procesado para atenuar las especies indeseables formadas por la hidrodeseintegración.

25 Los catalizadores de desparafinado que funcionan principalmente por isomerización convierten las moléculas de parafina en moléculas de cadena ramificada. Las moléculas de cadena ramificada pueden tener propiedades deseables con respecto al IV y al punto de escurrimiento. ZSM-48 es un ejemplo de dicho catalizador de desparafinado. Como se anota en la Patente de Estados Unidos número 5.075.269, ZSM-48 se prepara usando compuestos de amonio dicuaternario como agentes directores. Tanto el agente director como la relación sílice-alúmina pueden influir en la morfología cristalina, aunque la elección de agente director es el mayor factor. Cuando se usa un agente director de diamina o tetramina, se producen cristales tipo barra o aguja. A altas relaciones de sílice:alúmina usando un agente director de amonio dicuaternario, la ZSM-48 producido tiene una morfología de plaqueta. Cuando la relación sílice:alúmina se disminuye usando las técnicas preparativas descritas en la Patente de Estados Unidos número 5.075.269 o Patente de Estados Unidos número 6.923.949, la pureza del cristal se convierte en un problema creciente ya que se producen formas cristalinas competidoras distintas de ZSM-48, o la ZSM-48 contiene semillas de zeolita heteroestructural.

Se sabe que la morfología cristalina puede afectar al comportamiento del catalizador, especialmente con respecto a la actividad y la estabilidad del catalizador. Además, es deseable generalmente tener un pequeño tamaño de cristalita ya que los cristales más pequeños favorecen también la mayor actividad y estabilidad debido a la mayor área superficial para una cantidad dada de catalizador.

40 Sería altamente ventajoso tener cristales de ZSM-48 que pudieran hacerse con alta pureza y que tuvieran alta actividad cuando se usan como un catalizador mientras exhiben una morfología favorable.

Compendio de la invención

Se proporciona un método para desparafinar una materia prima hidrocarbonada según las reivindicaciones anexas. El método incluye poner en contacto la materia prima con una mezcla de catalizadores de ZSM-48 bajo condiciones de desparafinado catalítico para producir una materia prima desparafinada, comprendiendo la mezcla de catalizadores de ZSM-48

a) un primer tipo de cristales de ZSM-48 que tienen una relación molar de sílice:alúmina de 70 a 110 y que está libre de semillas cristalinas que no son de ZSM-48; y

b) un segundo tipo de cristales de ZSM-48.

## 50 Descripción de los dibujos

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

La Figura 2 es una fotomicrografía que muestra la ausencia de cristales tipo 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 tipo aguja para cristales de ZSM-48 preparados a partir de una mezcla de reacción que tiene una relación plantilla:sílice de 0,029.

- 5 La Figura 4 es una fotomicrografía que muestra la ausencia de cristales tipo 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 un gráfico que muestra rendimiento iso-C10 como una función de conversión n-C10.

La Figura 6 es un gráfico que muestra la temperatura del reactor frente a la temperatura necesaria para cumplir el punto de escurrimiento a 370°C+.

## 10 Descripción detallada de la invención

En varias realizaciones, la invención se refiere a métodos de desparafinado que implican catalizadores que comprenden mezclas de dos o más tipos de cristales de ZSM-48. En particular, la invención se refiere a mezclas de catalizador de ZSM-48 donde al menos una parte de la ZSM-48 es un tipo nuevo de ZSM-48 de alta pureza que tiene una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de menos de 110 que no contiene una semilla cristalina que no es ZSM-48. Este nuevo tipo de cristales de ZSM-48 muestra una mayor actividad que otros tipos de cristales de ZSM-48.

- 15 Mezclas de dos o más tipos de cristales de ZSM-48 que tienen diferentes actividades permiten la adaptación de los procesos para proporcionar una actividad deseada a una temperatura deseada. Esta adaptación de actividad puede conseguirse sin introducir reacciones secundarias indeseadas que de otra forma estarían potenciadas introduciendo otro tipo de catalizador, tal como otro tipo de catalizador de zeolita.

Mezclas de dos o más tipos de cristales de ZSM-48 que tienen diferentes actividades permiten la adaptación de los procesos para proporcionar una actividad deseada a una temperatura deseada. Esta adaptación de actividad puede conseguirse sin introducir reacciones secundarias indeseadas que de otra forma estarían potenciadas introduciendo otro tipo de catalizador, tal como otro tipo de catalizador de zeolita.

## 20 Síntesis de ZSM-48 de alta pureza con relación de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ por debajo de 110

En varias realizaciones, los procesos de esta invención emplean una mezcla de tipos de cristal (o catalizador) de ZSM-48. En dichas realizaciones, al menos una parte de la mezcla incluye catalizador compuesto por cristales de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos en una morfología particular, estando los cristales de ZSM-48 de alta pureza libres de semillas cristalinas que no son ZSM-48. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 de alta pureza también están libres de ZSM-50. Como se describe a continuación, los cristales de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos tienen una mayor actividad que otros tipos de cristales de ZSM-48.

- 25 En las realizaciones posteriores, los cristales de ZSM-48 se describirán según el caso en términos de cristales "tal y como se sintetizaron" que aún contienen la plantilla orgánica; cristales calcinados, tales como cristales de ZSM-48 en forma Na; o cristales calcinados y tratados con intercambio iónico, tales como los cristales de ZSM-48 en forma H.

En las realizaciones posteriores, los cristales de ZSM-48 se describirán según el caso en términos de cristales "tal y como se sintetizaron" que aún contienen la plantilla orgánica; cristales calcinados, tales como cristales de ZSM-48 en forma Na; o cristales calcinados y tratados con intercambio iónico, tales como los cristales de ZSM-48 en forma H.

- 30 Por "libre de semillas cristalinas que no son ZSM-48" se entiende que la mezcla de reacción usada para formar cristales de ZSM-48 no contiene semillas cristalinas que no son ZSM-48. En vez de eso, los cristales de ZSM-48 sintetizados según la invención se sintetizan o bien sin el uso de semillas cristalinas, o con semillas cristalinas de ZSM-48 para la siembra. Por "libre de Kenyaita y ZSM-50" se entiende que la Kenyaita y ZSM-50, si los hay, están presentes en cantidades que no son detectables por difracción de rayos X. De forma similar, la ZSM-48 de alta pureza según la invención está libre también de otros cristales que no son ZSM-48 hasta el grado de que dichos cristales distintos tampoco son detectables por difracción de rayos X. Esta determinación no detectable se hizo en un instrumento Bruker D4 Endeavor, fabricado por Bruker AXS, y equipado con un detector a alta velocidad Vantec-1. El instrumento se hizo funcionar usando un patrón de polvo de silicio (Nist 640B) que es un material sin tensión. La anchura a media altura (fwhm) para el pico del patrón a 28,44 grados 2 theta es 0,132. El tamaño de la etapa es 0,01794 grados y el tiempo/etapa es 2,0 segundos. El barrido 2 theta usó una diana de Cu a 35 kv y 45 ma. Por "libre de cristales fibrosos" y "libre de cristales tipo aguja" se entiende que los cristales fibrosos y/o tipo aguja, si los hay, están presentes en cantidades que no son detectables por Microscopía de barrido electrónico (SEM). Las fotomicrografías de SEM pueden usarse para identificar cristales con diferentes morfologías. La escala de resolución (1  $\mu\text{m}$ ) se muestra en las fotomicrografías en las figuras presentes.

Por "libre de semillas cristalinas que no son ZSM-48" se entiende que la mezcla de reacción usada para formar cristales de ZSM-48 no contiene semillas cristalinas que no son ZSM-48. En vez de eso, los cristales de ZSM-48 sintetizados según la invención se sintetizan o bien sin el uso de semillas cristalinas, o con semillas cristalinas de ZSM-48 para la siembra. Por "libre de Kenyaita y ZSM-50" se entiende que la Kenyaita y ZSM-50, si los hay, están presentes en cantidades que no son detectables por difracción de rayos X. De forma similar, la ZSM-48 de alta pureza según la invención está libre también de otros cristales que no son ZSM-48 hasta el grado de que dichos cristales distintos tampoco son detectables por difracción de rayos X. Esta determinación no detectable se hizo en un instrumento Bruker D4 Endeavor, fabricado por Bruker AXS, y equipado con un detector a alta velocidad Vantec-1. El instrumento se hizo funcionar usando un patrón de polvo de silicio (Nist 640B) que es un material sin tensión. La anchura a media altura (fwhm) para el pico del patrón a 28,44 grados 2 theta es 0,132. El tamaño de la etapa es 0,01794 grados y el tiempo/etapa es 2,0 segundos. El barrido 2 theta usó una diana de Cu a 35 kv y 45 ma. Por "libre de cristales fibrosos" y "libre de cristales tipo aguja" se entiende que los cristales fibrosos y/o tipo aguja, si los hay, están presentes en cantidades que no son detectables por Microscopía de barrido electrónico (SEM). Las fotomicrografías de SEM pueden usarse para identificar cristales con diferentes morfologías. La escala de resolución (1  $\mu\text{m}$ ) se muestra en las fotomicrografías en las figuras presentes.

- 35 El patrón de difracción de rayos X (XRD) de los cristales de ZSM-48 según la invención es el mostrado por ZSM-48, es decir, los espaciados D y las intensidades relativas corresponden a los de ZSM-48 pura. Aunque la XRD puede usarse para establecer la identidad de una zeolita dada, no puede usarse para distinguir una morfología particular. Por ejemplo, las formas tipo aguja y plaqueta para una zeolita dada mostrarán los mismos patrones de difracción. Para distinguir entre diferentes morfologías, es necesario usar una herramienta analítica con mayor resolución. Un ejemplo de dicha herramienta es la microscopía de barrido electrónico (SEM). Las fotomicrografías de SEM pueden usarse para identificar cristales con diferentes morfologías.

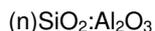
El patrón de difracción de rayos X (XRD) de los cristales de ZSM-48 según la invención es el mostrado por ZSM-48, es decir, los espaciados D y las intensidades relativas corresponden a los de ZSM-48 pura. Aunque la XRD puede usarse para establecer la identidad de una zeolita dada, no puede usarse para distinguir una morfología particular. Por ejemplo, las formas tipo aguja y plaqueta para una zeolita dada mostrarán los mismos patrones de difracción. Para distinguir entre diferentes morfologías, es necesario usar una herramienta analítica con mayor resolución. Un ejemplo de dicha herramienta es la microscopía de barrido electrónico (SEM). Las fotomicrografías de SEM pueden usarse para identificar cristales con diferentes morfologías.

- 50 Los cristales de ZSM-48 después de la eliminación del agente director de estructura tienen una morfología particular y una composición molar según la fórmula general:

Los cristales de ZSM-48 después de la eliminación del agente director de estructura tienen una morfología particular y una composición molar según la fórmula general:

- 55

## ES 2 722 175 T3

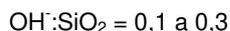
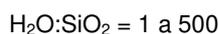
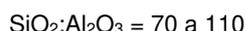


Donde n es de 70 a 110, preferiblemente 80 a 100, más preferiblemente 85 a 95. En otra realización, n es al menos 70, o al menos 80, o al menos 85. En aún otra realización, n es 110 o menos, o 100 o menos, o 95 o menos. En aún otras realizaciones, Si puede sustituirse por Ge y Al puede sustituirse por Ga, B, Fe, Ti, V y Zr.

5 La forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48 se prepara a partir de una mezcla que tiene sílice, alúmina, base y agente director de sal de hexametonio. En una realización, la relación molar de agente director de estructura:sílice en la mezcla es menos de 0,05, o menos de 0,025, o menos de 0,022. En otra realización, la relación molar de agente director de estructura:sílice en la mezcla es al menos 0,01, o al menos 0,015, o al menos 0,016. En aún otra realización, la relación molar de agente director de estructura:sílice en la mezcla es de 0,015 a 10 0,025, preferiblemente 0,016 a 0,022. En una realización, la forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48 tiene una relación molar de sílice:alúmina de 70 a 110. En aún otra realización, la forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48 tiene una relación molar de sílice:alúmina de al menos 70, o al menos 80, o al menos 85. En aún otra realización, la forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48 tiene una relación molar de sílice:alúmina de 110 o menos, o 100 o menos, o 95 o menos. Para cualquier preparado dado de la forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48, la composición molar contendrá sílice, alúmina y agente director. Debería notarse que la forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48 puede tener relaciones molares ligeramente diferentes de las relaciones molares de reactivos de la mezcla de reacción usada para preparar la forma tal y como se sintetizó. Este resultado puede darse debido a la incorporación incompleta de 100% de los reactivos de la mezcla de reacción en los cristales formados (a partir de la mezcla de reacción).

20 La zeolita de ZSM-48 en forma o calcinada o tal y como se sintetizó típicamente forma aglomerados de pequeños cristales que pueden tener tamaños de cristal en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Estos pequeños cristales son deseables porque generalmente llevan a mayor actividad. Cristales más pequeños significa mayor área superficial que lleva a un número mayor de sitios catalíticos activos por cantidad dada de catalizador. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 en una forma o calcinada o tal y como se sintetizó tienen una morfología que no contiene cristales fibrosos. Por fibroso se entiende cristales que tienen una relación L/D de >10/1, 25 donde L y D representan la longitud y diámetro del cristal. En otra realización, los cristales de ZSM-48 en una forma o calcinada o tal y como se sintetizó tienen una baja cantidad o están libres de cristales tipo aguja. Por tipo aguja se entiende cristales que tienen una relación L/D de <10/1, preferiblemente menos de 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 tienen cristales detectables que tengan una morfología fibrosa o tipo aguja. Esta morfología sola o acoplada con las bajas relaciones sílice:alúmina lleva a catalizadores que tienen alta actividad además de características medioambientales deseables.

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



40 Plantilla:  $\text{SiO}_2 = 0,01\text{-}0,05$



En las relaciones anteriores, se proporcionan dos intervalos tanto para la relación base:sílice como para la relación agente director de estructura:sílice. Los intervalos más anchos para estas relaciones incluyen mezclas que dan por resultado la formación de cristales de ZSM-48 con alguna cantidad de morfología de Kenyaita y/o tipo aguja. Para 45 situaciones donde la morfología de Kenyaita y/o tipo aguja no se desea, deberían usarse los intervalos preferidos, como se ilustra adicionalmente a continuación en los ejemplos.

La fuente de sílice es preferiblemente sílice precipitada y está disponible comercialmente de Degussa. Otras fuentes de sílice incluyen sílice en polvo que incluyen sílice precipitado tal como Zeosil<sup>®</sup> y geles de sílice, ácido silícico sílice coloidal tal como Ludox<sup>®</sup> o sílice disuelta. En presencia de una base, estas fuentes de sílice distintas pueden formar silicatos. La alúmina puede estar en forma de una sal soluble, preferiblemente la sal sódica y está disponible comercialmente de US Aluminate. Otras fuentes de aluminio adecuadas incluyen otras sales de aluminio como el cloruro, alcoholatos de aluminio o alúmina hidratada tal como gamma alúmina, pseudoboehmita y alúmina coloidal. La base usada para disolver el óxido metálico puede ser cualquier hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido sódico o de potasio, hidróxido de amonio, hidróxido dicuaternario y similares. El agente director es una sal 55 de hexametonio tal como dicloruro de hexametonio o hidróxido de hexametonio. El anión (distinto de cloruro) podría

ser aniones distintos tales como hidróxido, nitrato, sulfato, otros haluros 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 reactivos que incluyen sal de silicato, sal de aluminato, base y agente director se mezclan junto con agua en las relaciones presentadas anteriormente y se calientan con agitación a 100 a 250°C. Los cristales pueden formarse a partir de reactivos o en la alternativa, las semillas cristalinas de ZSM-48 pueden añadirse a la mezcla de reacción. Las semillas cristalinas de ZSM-48 pueden añadirse para mejorar la velocidad de la formación de cristal pero no afecta de otra manera a la morfología cristalina. El preparado está libre de otros tipos que no son ZSM-48 de semillas cristalinas tal como zeolita Beta. Los cristales de ZSM-48 se purifican, normalmente por filtración, y se lavan con agua desionizada.

En una realización, los cristales obtenidos de la síntesis según la invención tienen una composición que está libre de semillas cristalinas que no son ZSM-48 y libre de ZSM-50. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 tendrán una baja cantidad de Kenyaita. La cantidad de Kenyaita puede ser 5% o menos, o 2% o menos, o 1% o menos. En una realización alternativa, los cristales de ZSM-48 pueden estar libres de Kenyaita.

En una realización, los cristales obtenidos a partir de la síntesis según la invención tienen una morfología que está libre de morfología fibrosa. La morfología fibrosa no se desea, ya que esta morfología cristalina inhibe la actividad de desparafinado catalítico de ZSM-48. Los cristales obtenidos a partir de la síntesis según la invención pueden tener una morfología que contiene un bajo porcentaje de morfología tipo aguja. La cantidad de morfología tipo aguja presente en los cristales de ZSM-48 puede ser 10% o menos, o 5% o menos, o 1% o menos. En una realización, los cristales de ZSM-48 pueden estar libres de morfología tipo aguja. Se prefieren bajas cantidades de cristales tipo aguja para algunas aplicaciones ya que se cree que los cristales tipo aguja reducen la actividad de ZSM-48 para algunos tipos de reacciones. Para obtener una morfología deseada en alta pureza, deberían emplearse las relaciones de sílice:alúmina, base:sílice y agente director:sílice en la mezcla de reacción según las realizaciones de la invención. Adicionalmente, si se desea una composición libre de Kenyaita y/o libre de morfología tipo aguja, deberían usarse los intervalos preferidos.

Según la Patente de Estados Unidos número 6.923.949, se usa la siembra heteroestructural, que no es ZSM-48 para preparar los cristales de ZSM-48 que tienen una relación de sílice:alúmina menor que 150:1. Según el documento US 6.923.949, la preparación de ZSM-48 pura con relaciones de sílice:alúmina por debajo de 50:1 o menos es dependiente del uso de semillas heteroestructurales tales como semillas de zeolita Beta.

Si no se usan semillas cristalinas heterogéneas, cuando se sintetiza ZSM-48 con relaciones de sílice:alúmina cada vez menores, la formación de la impureza ZSM-50 se convierte en un factor más importante. Las relaciones de agente director:sílice mayores que aproximadamente 0,025 típicamente producen agregados de fase mixta que contienen cristales tipo aguja. Preferiblemente, la relación de agente director:sílice es aproximadamente 0,022 o menos. Las relaciones de agente director:sílice por debajo de aproximadamente 0,015 empiezan a producir un producto que contiene Kenyaita. La Kenyaita es un silicato en capas amorfo y es una forma de arcilla natural. No muestra actividad tipo zeolita. En vez de eso, es relativamente inerte en presencia de condiciones de reacción típicamente presentes cuando una materia prima se expone a ZSM-48. Por consiguiente, mientras que la presencia de Kenyaita en una muestra de ZSM-48 es tolerable en algunas aplicaciones, la presencia de Kenyaita tiende a reducir la actividad total de la ZSM-48. Las relaciones de hidróxido:sílice (u otra base:sílice) y las relaciones de sílice:alúmina también son importantes para la morfología de los cristales formados además de la pureza de cristales formados. Las relaciones de sílice:alúmina también son importante para la actividad catalítica. La relación base:sílice es un factor que afecta la formación de Kenyaita. El uso de un agente director de hexametonio es un factor para la producción de un producto que no contiene un material fibroso. La formación de morfología tipo aguja es una función de la relación de sílice:alúmina y la relación de agente director de estructura:sílice.

Los cristales de ZSM-48 tal y como se sintetizaron deberían secarse al menos parcialmente antes del uso o tratamiento adicional. El secado puede conseguirse calentando a temperaturas de 100 a 400°C, preferiblemente de 100 a 250°C. Las presiones pueden ser atmosféricas o sub-atmosféricas. Si se realiza el secado en condiciones de vacío parcial, las temperaturas pueden ser menores que aquellas a presiones atmosféricas.

Los catalizadores están unidos típicamente con un aglutinante o material de matriz antes del uso. Los aglutinantes son resistentes a las temperaturas del uso deseadas y son resistentes a la abrasión. Los aglutinantes pueden ser catalíticamente activos o inactivos e incluir otras zeolitas, otros materiales inorgánicos tales como arcillas y óxidos metálicos tales como alúmina, sílice y sílice-alúmina. Las arcillas pueden ser caolín, bentonita y montmorillonita y están disponibles comercialmente. Pueden mezclarse con otros materiales tales como silicatos. Otros materiales de matriz porosa además de sílice-alúminas incluyen otros materiales binarios tales como sílice-magnesia, sílice-toria, sílice-zirconia, sílice-berilia y sílice-titania además de materiales ternarios tales como sílice-alúmina-magnesia, sílice-alúmina-toria y sílice-alúmina-zirconia. La matriz puede estar en forma de un co-gel. La ZSM-48 unida puede oscilar de 10 a 100% en peso de ZSM-48, en base a la ZSM-48 unida siendo el equilibrio el 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 6-12 de la Tabla Periódica basada en el sistema de la IUPAC que tiene Grupos 1-18, preferiblemente los Grupos 6 y 8-10. Ejemplos de dichos 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 de 0,1 a 5% en peso en base al catalizador. Los métodos de carga de metal en catalizador de ZSM-48 se conocen bien e incluyen, por ejemplo, la impregnación de catalizador de ZSM-48 con una sal metálica del componente de hidrogenación y calentamiento. El catalizador de ZSM-48 que contiene metal de hidrogenación puede también sulfurarse antes del uso. El catalizador puede tratarse con vapor antes del uso.

Los cristales de ZSM-48 de alta pureza hechos según los métodos anteriores tienen una relación de sílice:alúmina relativamente baja. Esta menor relación de sílice:alúmina significa que los catalizadores actuales son más ácidos. A pesar de esta acidez aumentada, tienen actividad y selectividad superior además de rendimientos excelentes. También tienen beneficios medioambientales desde el punto de vista de efectos de la salud de la forma cristalina y el pequeño tamaño del cristal es también beneficioso para la actividad catalítica.

La invención usa composiciones de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación molar de sílice:alúmina de 70 a 110, estando la ZSM-48 libre de semillas cristalinas que no son ZSM-48 y cristales fibrosos. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 también tienen un bajo contenido o están libres de cristales tipo aguja. Los cristales de ZSM-48 que en una forma tal y como se sintetizaron comprenden ZSM-48 que tienen una relación molar de sílice:alúmina de 70 a 110 pueden formarse a partir de una mezcla de reacción que contiene un agente director de hexametonio en una relación molar de hexametonio:sílice de 0,01 a 0,05, preferiblemente de 0,015 a 0,025. Los cristales de ZSM-48 tal y como se sintetizaron están libres de semillas cristalinas que no son ZSM-48 y cristales fibrosos. Preferiblemente, los cristales de ZSM-48 también tienen un bajo contenido de cristales tipo aguja o están libres de cristales tipo aguja.

Los cristales de ZSM-48 tal y como se sintetizaron pueden calcinarse de este modo eliminando el agente director de estructura de hexametonio para formar ZSM-48 de forma Na de alta pureza. Esta ZSM-48 de forma Na puede además tratarse por intercambio iónico para formar la ZSM-48 de forma H. La forma tal y como se sintetizó de cristales de ZSM-48 o la ZSM-48 calcinada (forma Na o forma H) puede combinarse con al menos uno de un aglutinante y metal de hidrogenación.

Un método para hacer cristales de ZSM-48 comprende: preparar una mezcla acuosa de sílice o sal de silicato, alúmina o sal de aluminato, sal de hexametonio y base alcalina en el que 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 temperatura suficiente para la formación de cristal. Opcionalmente, las semillas cristalinas de ZSM-48 pueden añadirse a la mezcla de reacción. El procedimiento anterior da por resultado cristales de ZSM-48 tal y como se sintetizaron que contienen el agente director de estructura de hexametonio.

#### Hidroprocesado con catalizadores de ZSM-48

Los catalizadores de ZSM-48 son útiles como catalizadores de desparafinado para las materias primas hidrocarbonadas. Una materia prima preferida es un aceite base de lubricante. Dichas materias primas son materias primas que contienen parafina que hierven en el intervalo del aceite lubricante, que típicamente tiene un punto de destilación 10% mayor que 343°C (650°F), medido por las normas ASTM D 86 o ASTM D2887, y se derivan de fuentes minerales o sintéticas. Las materias primas pueden derivarse de un número de fuentes tales como aceites derivados de procesos de refinado con disolventes tal como refinados, aceites desparafinados parcialmente con disolvente, aceites desasfaltados, destilados, gasóleos de vacío, gasóleos de coque, parafinas residuales, aceites residuales y similares, y parafinas de Fischer-Tropsch. Las materias primas preferidas son parafinas residuales y parafinas de Fischer-Tropsch. Las parafinas residuales se derivan típicamente de materias primas hidrocarbonadas mediante desparafinado con disolvente o propano. Las parafinas residuales contienen algo de aceite residual y están típicamente desaceitadas. Los aceites residuales se derivan de parafinas residuales desaceitadas. Las parafinas de Fischer-Tropsch se preparan mediante el proceso sintético de Fischer-Tropsch.

Las materias primas pueden tener altos contenidos de contaminantes de nitrógeno y azufre. Las materias primas contienen hasta 0,2% en peso de nitrógeno, en aceite base a la materia prima y hasta 3,0% en peso de azufre puede procesarse en el proceso actual. Los contenidos en azufre y nitrógeno pueden medirse por métodos de la norma ASTM D5453 y D4629, respectivamente.

Las materias primas pueden hidrotreatarse antes del desparafinado. Para el hidrotreamiento, los catalizadores son los efectivos para el hidrotreamiento tales como catalizadores que contienen metales del Grupo 6 (en base al formato de Tabla Periódica de la IUPAC que tienen Grupos de 1 a 18), metales de los Grupos 8-10, y mezclas de los mismos. Los metales preferidos incluyen níquel, tungsteno, molibdeno, cobalto y mezclas de los mismos. Estos metales o mezclas de metales están presentes típicamente como óxidos o sulfuros en soportes de óxido metálico refractario. La mezcla de metales puede además estar presente como catalizadores de metal sin refinar en los que la cantidad de metal es 30% en peso o mayor, en base al catalizador. Los soportes de óxido metálico 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, o bien de forma individual o en mezclas, oscila de aproximadamente 0,5 a 35% en peso en base al catalizador. En el caso de mezclas preferidas de

metales de los grupos 9-10 con metales del grupo 6, los metales de los grupos 9-10 están presentes en cantidades de 0,5 a 5% en peso, en base al catalizador y los metales del grupo 6 están presentes en cantidades de 5 a 30% en peso. Las cantidades de metales pueden medirse por métodos especificados por la norma ASTM para metales individuales que incluyen espectroscopia de absorción atómica o espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.

Las condiciones de hidrotratamiento incluyen temperaturas de hasta 426°C, preferiblemente de 150 a 400°C, más preferiblemente 200 a 350°C, una presión parcial de hidrógeno de 1480 a 20786 kPa (200 a 3000 psig), preferiblemente 2859 a 13891 kPa (400 a 2000 psig), una velocidad espacial de 0,1 a 10 h<sup>-1</sup>, preferiblemente 0,1 a 5 h<sup>-1</sup>, y una relación de hidrógeno a materia prima de 89 a 1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (500 a 10000 scf/B), preferiblemente 178 a 890 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Las condiciones de desparafinado incluyen temperaturas de hasta 426°C, preferiblemente de 250-400°C, más preferiblemente 275 a 350°C, presiones de 791 a 20786 kPa (100 a 3000 psig), preferiblemente 1480 a 17339 kPa (200 a 2500 psig), velocidades espaciales de líquido por hora de 0,1 a 10 h<sup>-1</sup>, preferiblemente 0,1 a 5 h<sup>-1</sup> y velocidades de gas de tratamiento con hidrógeno de 45 a 1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (250 a 10000 scf/B), preferiblemente 89 a 890 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (500 a 5000 scf/B).

El aceite base desparafinado puede hidroacabarse. Se desea hidroacabar el producto resultante del desparafinado para ajustar las calidades del producto a las especificaciones deseadas. El hidroacabado es una forma de hidrotratamiento suave dirigido a saturar cualquier olefina y compuesto aromático residual de grado lubricante además de para eliminar cualquier heteroátomo restante y cuerpos colorantes. El hidroacabado posterior al desparafinado se realiza normalmente en cascada con la etapa de desparafinado. Generalmente el hidroacabado se realizará a temperaturas de aproximadamente 150°C a 350°C, preferiblemente 180°C a 250°C. Las presiones totales son típicamente de 2859 a 20786 kPa (aproximadamente 400 a 3000 psig). La velocidad espacial de líquido por hora es típicamente de 0,1 a 5 h<sup>-1</sup>, preferiblemente 0,5 a 3 h<sup>-1</sup> y las velocidades de gas de tratamiento con hidrógeno de 44,5 a 1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (250 a 10.000 scf/B).

Los catalizadores de hidroacabado son los que contienen metales del Grupo 6 (en base al formato de la Tabla Periódica de la IUPAC que tiene Grupos de 1 a 18), metales de los Grupos 8-10, y mezclas de los mismos. Los metales preferidos incluyen al menos un metal noble que tiene una función de hidrogenación fuerte, especialmente platino, paladio y mezclas de los mismos. La mezcla de metales puede estar también presente como catalizadores de metal sin refinar en los que la cantidad de metal es 30% en peso o más en base al catalizador. Los soportes de óxido metálico adecuados incluyen óxidos de baja acidez tales como sílice, alúmina, sílice-alúminas o titania, preferiblemente alúmina. Los catalizadores de hidroacabado preferidos para la saturación de compuestos aromáticos comprenderán al menos un metal que tiene función de hidrogenación relativamente fuerte en un soporte poroso. Los materiales de soporte típicos incluyen materiales de óxido, amorfos o cristalinos, tales como alúmina, sílice y sílice-alúmina. El contenido en metal del catalizador es a menudo tan alto como aproximadamente 20 por ciento en peso para metales que no son nobles. Los metales nobles están presentes normalmente en cantidades no mayores de aproximadamente 1% en peso. Un catalizador de hidroacabado preferido es un material mesoporoso que pertenece a la clase o familia de catalizadores M41S. La familia de catalizadores M41S son materiales mesoporosos que tienen altos contenidos en sílice cuya preparación se describe adicionalmente 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 Estados Unidos número 5.098.684. MCM-41 es una fase inorgánica, porosa, que no están en capas, que tiene una disposición hexagonal de poros de tamaño uniforme. La estructura física de MCM-41 es parecida a un haz de pajas en el que la abertura de las pajas (el diámetro de celda de los poros) oscila de 15 a 100 Angstroms. MCM-48 tiene una simetría cúbica y se describe por ejemplo en la Patente de Estados Unidos número 5.198.203 mientras que MCM-50 tiene una estructura laminar. MCM-41 puede estar hecho con aberturas de poro de tamaño diferente en el rango mesoporoso. Los materiales mesoporosos pueden portar un componente de hidrogenación del metal, que es al menos uno de los metales del Grupo 8, Grupo 9 o Grupo 10. Se prefieren los metales nobles, especialmente los metales nobles del Grupo 10, lo más preferiblemente Pt, Pd o mezclas de los mismos.

Hidroprocesado con mezclas catalíticas de ZSM-48

La Figura 6 representa la actividad de dos tipos diferentes de catalizador de ZSM-48 para alcanzar un punto de escurrimiento deseado para una materia prima. La curva superior muestra la temperatura de reacción necesaria para que un catalizador que contiene cristales de ZSM-48 con una relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 200 alcance un punto de escurrimiento deseado para la fracción de 370°C+ de la materia prima procesada. La curva inferior muestra la misma relación para un catalizador que contiene cristales de ZSM-48 de alta pureza con una relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menos de 110. Como se muestra en la Figura 6, el catalizador de ZSM-48 que contiene los cristales con la menor relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede alcanzar el mismo punto de escurrimiento a una temperatura que es apenas 10°C menor que la del catalizador de ZSM-48 que contiene los cristales con la mayor relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Más generalmente, los cristales de ZSM-48 de alta pureza con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de menos de 110 tienen actividad aumentada respecto a otros tipos de cristales de ZSM-48 a una temperatura de reacción dada. De forma alternativa, la temperatura de procesamiento necesaria para procesar una materia prima para alcanzar una característica de producto deseada es menor para los catalizadores que contienen cristales de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos en comparación con catalizadores que contienen otros tipos de cristales de ZSM-48. En varias realizaciones, la diferencia de temperatura para alcanzar una característica de producto deseada (tal como punto de escurrimiento) entre un catalizador que contiene ZSM-48 de alta pureza que tiene una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos frente a otro tipo de catalizador de ZSM-48 puede ser al menos  $5^\circ\text{C}$ , o al menos  $10^\circ\text{C}$ , o al menos  $20^\circ\text{C}$  o al menos  $30^\circ\text{C}$ .

En una realización, los dos o más tipos de cristales de ZSM-48 usados en la mezcla de ZSM-48 según la invención pueden tener diferentes actividades en base a una o más características de los tipos de ZSM-48. Una característica que lleva a diferencias en la actividad es la presencia de semillas cristalinas que no son ZSM-48 en la ZSM-48. Otra característica que puede llevar a diferencias en la actividad es la morfología de los cristales. Por ejemplo, los cristales que tienen una morfología fibrosa se cree que tienen una menor reactividad que otros tipos de cristales. En algunas realizaciones, la presencia de morfología tipo aguja puede indicar también una diferencia en la actividad. Aún otra característica es la presencia de impurezas, tal como Kenyaita. Aún otra característica es la relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de los tipos de cristal. Los cristales con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  por debajo de aproximadamente 110 tienen una mayor actividad que los cristales con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  por encima de aproximadamente 110.

La diferencia de actividad entre diferentes tipos de cristales de ZSM-48 puede explotarse en una variedad de formas. Por ejemplo, disminuir la temperatura de reacción necesaria para alcanzar un resultado deseado prolonga la vida de los catalizadores de hidroprocesado. Esto puede llevar directamente a ahorros de costes, ya que exponer al catalizador de ZSM-48 a una menor temperatura de procesamiento aumentará la vida del catalizador (o aumenta si no la cantidad de tiempo entre sustituciones de catalizador).

Otro beneficio potencial es la capacidad de mejorar la actividad de una mezcla de catalizadores de ZSM-48 para ajustarse a una posición deseada en una curva de temperatura frente a rendimiento. Aunque menores temperaturas de procesamiento pueden prolongar la vida del catalizador, algunas configuraciones de procesamiento existentes necesitan una temperatura mínima en un reactor donde se emplea un catalizador de hidroprocesado tal como ZSM-48. Por ejemplo, algunas instalaciones de procesamiento de lubricante carecen de calentamiento entre etapas entre el reactor de desparafinado y el reactor de hidroacabado. Si la temperatura en el reactor de desparafinado es demasiado baja, y/o si la pérdida de calor entre el reactor de desparafinado y el reactor de hidroacabado es demasiado grande, el producto de desparafinado que entra al reactor de hidroacabado no estará a una temperatura suficiente para el hidroacabado efectivo. Las mezclas de catalizador de ZSM-48 pueden usarse para producir una composición catalítica mezclada que corresponde a la temperatura mínima necesaria para el reactor. Esto permite al proceso optimizarse usando formulaciones catalíticas estandarizadas, al contrario que tener que sintetizar un catalizador específico para ajustarse a los requisitos del reactor.

En otro ejemplo, las mezclas de catalizador de ZSM-48 pueden usarse para ajustar una actividad deseada a una temperatura deseada para procesos que implican reacciones en cascada en un único reactor. Un proceso de hidrotreamiento típico va a someter a una materia prima a una etapa de hidrosulfurización, seguido de una etapa de desparafinado, seguido por una etapa de hidroacabado. Puede ser deseable integrar estas reacciones, tal como en un único reactor. En situaciones donde múltiples etapas de hidroprocesado están en cascada, puede ser difícil mantener grandes variaciones en la temperatura entre las etapas en cascada. Los catalizadores de ZSM-48 son catalizadores adecuados para usar como catalizador de desparafinado en dichos esquemas de hidroprocesado integrado. Usando mezclas de catalizadores de ZSM-48, puede seleccionarse una combinación deseada de rendimiento y temperatura de operación, para reducir o minimizar las diferencias de temperatura entre las etapas precedentes o posteriores a la etapa de hidroprocesado que implican los catalizadores de ZSM-48 mezclados.

El uso de mezclas de ZSM-48 para adaptar la actividad de un sistema catalítico proporciona ventajas sobre el uso de una mezcla de ZSM-48 con otro tipo de catalizador, tal como otro tipo de zeolita. ZSM-48 es un catalizador de desparafinado selectivo que funciona principalmente isomerizando moléculas de cadena larga para introducir ramificaciones en la cadena. Esto está en contraste con muchos otros tipos de catalizadores de zeolita, tales como ZSM-5, ZSM-11, zeolita de USY, y mordenita, que operan principalmente rompiendo las moléculas de cadena larga para producir cadenas más cortas. Debido a que ZSM-48 no favorece las reacciones de rotura, ZSM-48 puede usarse en el hidroprocesado de una materia prima (tal como el desparafinado) mientras se reduce o minimiza la cantidad de materia prima perdida debido a la conversión a componentes más pequeños, más ligeros. Usando mezclas de ZSM-48 para ajustar las propiedades catalíticas para igualar una curva de rendimiento deseado, puede evitarse el uso de catalizadores que aumentarían la cantidad de reacciones secundarias indeseables (tal como rotura).

En una realización, los cristales de ZSM-48 que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de menos de 110 descritos anteriormente pueden combinarse con diversos tipos distintos de cristales de ZSM-48. Por ejemplo, los cristales de ZSM-48 como se describen anteriormente que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de menos de 110 pueden mezclarse con cristales de ZSM-48 que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de más de 110, tal como cristales de ZSM-48 con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de más de 150, o más de 200. De forma alternativa, los cristales de ZSM-48

con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos como se describen anteriormente pueden mezclarse con los cristales de ZSM-48 que contiene semillas cristalinas que no son ZSM-48. Los cristales de ZSM-48 con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos pueden mezclarse con cristales de ZSM-48 que están parcialmente en forma de una morfología menos deseable. Los cristales de ZSM-48 que están parcialmente en la morfología menos deseable pueden incluir cristales de ZSM-48 que están al menos parcialmente en una morfología fibrosa. De forma alternativa, los cristales de ZSM-48 en la morfología menos deseable pueden incluir cristales de ZSM-48 que tienen un mayor porcentaje de morfología tipo aguja que los cristales de ZSM-48 de alta pureza, tal como cristales con al menos 1%, o al menos 2%, o al menos 5% o al menos 10% en una morfología tipo aguja. Los cristales de ZSM-48 de alta pureza con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de menos de aproximadamente 110 pueden mezclarse con ZSM-48 que contienen un mayor porcentaje de Kenyaita que los cristales de ZSM-48 de alta pureza, tal como al menos 1%, o al menos 2%, o al menos 5% o al menos 10%.

En una realización, los cristales de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos pueden tener preferiblemente una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 100 o menos, o 90 o menos, u 80 o menos. De forma alternativa, la relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de los cristales de ZSM-48 de alta pureza puede ser 70 o más, u 80 o más.

En diversas realizaciones, los diferentes tipos de cristales de ZSM-48 pueden mezclarse en cualquier manera conveniente. Por ejemplo, los cristales de ZSM-48 que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos como se describe anteriormente pueden mezclarse con otro tipo de cristales de ZSM-48 antes de la formulación de los cristales en un catalizador. De forma alternativa, dos o más tipos de cristales de ZSM-48 pueden formularse de forma separada en catalizadores, y los catalizadores formulados pueden mezclarse.

Las mezclas de catalizadores de ZSM-48 pueden incluir dos o más tipos de cristales de ZSM-48. La cantidad de cada tipo de cristal de ZSM-48 en la mezcla puede ser cualquier cantidad adecuada o conveniente. En una realización, la cantidad de cristales de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos puede ser al menos 10%, o al menos 25%, o al menos 50%, o al menos 75%, o al menos 90%, o al menos 95% de los cristales de ZSM-48 en la mezcla. De forma alternativa, la cantidad de cristales de ZSM-48 de alta pureza que tienen una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos puede ser 99% o menos, o 95% o menos, o 90% o menos, o 75% o menos, o 50% o menos de los cristales de ZSM-48 en la mezcla.

En aún otras realizaciones, los lechos apilados de ZSM-48 de diferentes tipos pueden usarse para desparafinar una materia prima. En muchas realizaciones, los lechos apilados de ZSM-48 pueden dar un rendimiento similar a mezclas de ZSM-48.

En una realización, los lechos apilados de ZSM-48 pueden usarse para el desparafinado multi-etapa de una materia prima con elevados niveles de azufre y/o nitrógeno. Debido a la mayor actividad, la ZSM-48 de alta pureza que tiene una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 o menos puede usarse en un primer lecho catalítico para poner en contacto la materia prima. El contacto con el primer lecho de ZSM-48 convertirá algunas especies de azufre y nitrógeno a  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$ , que mejorará la actividad de lechos catalíticos posteriores. Otro tipo de ZSM-48 podría entonces ponerse en un segundo lecho catalítico. Debido a la diferencia de actividad entre los tipos de ZSM-48, ambos lechos podrían operarse a la misma temperatura.

Esta invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

Una mezcla se preparó a partir de 1200 g de agua, 40 g de cloruro de hexametonio (disolución al 56%), 228 g de Ultrasil PM (un polvo de sílice precipitado de Degussa), 12 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 40 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	106
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	20,15
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	=	0,17
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	=	0,17
Plantilla/ $\text{SiO}_2$	=	0,023

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave de 2 litros con agitación a 250 rpm durante 48 horas. Los expertos en la técnica reconocerán que factores tales como el tamaño del autoclave y el tipo de mecanismo de agitación pueden hacer a otras velocidades y tiempos de agitación deseables. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se sintetizó muestra que el material estaba compuesto por aglomerados de cristales con morfologías mixtas (cristales tipo aguja y de forma irregular). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de ~100/1. La Figura 1 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM-48. Este ejemplo comparativo a la relación plantilla:sílice de 0,023 muestra la presencia de cristales tipo aguja.

**Ejemplo 2**

Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil PM, disolución de aluminato sódico (45%), y disolución de hidróxido sódico al 50%. La mezcla preparada tenía la siguiente composición molar:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	106
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	20,15
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,018

5

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se sintetizó muestra que el material estaba compuesto de aglomerados de cristales pequeños de forma irregular (con un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 0,05 micras). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ~94/1. La Figura 2 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM resultantes. La Figura 2 muestra la ausencia de cristales tipo aguja para ZSM-48 según la invención.

10

**Ejemplo 3**

Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución de 56%), Ultrasil Modificado, disolución de aluminato sódico (45%), disolución de hidróxido sódico al 50%, y 5% en peso (respecto a la carga de sílice) de semillas cristalinas de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

15

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	103
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	14,8
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,029

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se sintetizó muestra que el material estaba compuesto de aglomerados de cristales alargados (tipo aguja) (con un tamaño de cristal promedio de <1 micra). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ~95/1. La Figura 3 es una fotomicrografía de los cristales de ZSM resultantes. Este ejemplo comparativo muestra la presencia de cristales tipo aguja para ZSM-48 sintetizado a partir de una mezcla de reacción que tiene una relación de plantilla:sílice de 0,029.

20

25

**Ejemplo 4**

Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil Modificado, disolución de aluminato sódico (45%), disolución de hidróxido sódico al 50%, y 5% en peso (respecto a la carga de sílice) de semillas cristalinas de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	103
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	14,7
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,019

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 24 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de topología de ZSM-48. La SEM del material tal y como se sintetizó muestra que el material estaba compuesto de aglomerados de pequeños cristales de forma irregular (con un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 0,05 micras). Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 tipo aguja.

30

35

**Ejemplo 5**

Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil Modificado, disolución de aluminato sódico (45%), disolución de hidróxido sódico al 50%, y 3,5% en peso (respecto a la carga de sílice) de semillas cristalinas de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

40

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	103
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	14,6
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,015

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la mezcla de ZSM-48 y trazas de impureza de Kenyaita.

#### 5 Ejemplo 6

Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil Modificado, disolución de aluminato sódico (45%), disolución de hidróxido sódico al 50%, y 3,5% en peso (respecto a la carga de sílice) de semillas cristalinas de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	102,4
H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	=	14,8
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,20
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	=	0,20
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,019

- 10 La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó sintetizado a partir de una mezcla de reacción que tenía una relación de base:sílice de 0,20 mostró la mezcla de ZSM-48 e impureza de Kenyaita.

#### Ejemplo 7

- 15 Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil PM, disolución de aluminato sódico (45%), disolución de hidróxido sódico al 50%, y 3,5% en peso (respecto a la carga de sílice) de semillas cristalinas de ZSM-48. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	102,4
H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	=	14,8
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,15
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	=	0,15
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,019

- 20 La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica fase pura de la topología de ZSM-48.

#### Ejemplo 8

Una mezcla se preparó a partir de agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil PM, disolución de aluminato sódico (45%), y disolución de hidróxido sódico al 50%. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	90
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	20,1
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,025

- 25 La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó mostró la típica topología de ZSM-48 y se identificó una traza de impureza de ZSM-50. El producto mostró la presencia de alguna morfología tipo aguja.

#### 30 Ejemplo 9

Se mezclaron 65 partes (base: calcinada a 538°C) de cristal de ZSM-48 de alta actividad (Ejemplo núm. 4) con 35 partes de alúmina pseudoboehmita (base: calcinada a 538°C) en un mortero Simpson. Se añadió agua suficiente para producir una pasta extrudible en un extrusor Bonnot de 5 cm (2"). La mezcla de ZSM-48, alúmina pseudoboehmita, y pasta que contiene agua se extrudió y se secó en un horno hotpack a 121°C toda la noche. El

extrudido seco se calcinó en nitrógeno @ 538°C para descomponer y eliminar la plantilla orgánica. El extrudido calcinado de N<sub>2</sub> se humedeció con aire saturado y se intercambió con nitrato de amonio 1 N para eliminar sodio (espec: <50 ppm de Na). Después del intercambio de nitrato de amonio, el extrudido se lavó con agua desionizada para eliminar iones nitrato residuales antes de secar. El extrudido intercambiado con amonio se secó a 121°C toda la noche y se calcinó en aire a 538°C. Después de la calcinación con aire, el extrudido se trató con vapor durante 3 h @ 482°C (900°F). El extrudido tratado con vapor se impregnó con nitrato de tetraminaplato (0,6% en peso de Pt) usando humedad incipiente. Después del impregnado, el extrudido se secó toda la noche a 121°C (250°F) y se calcinó con aire a 360°C para convertir la sal de nitrato de tetramina a óxido de platino.

### Ejemplo 10

10 El catalizador desparafinante del Ejemplo 9 se probó en una prueba de hidroisomerización n-C<sub>10</sub>. Las temperaturas catalíticas se variaron de 162 a 257°C en flujo de H<sub>2</sub> (100 sccm) a 1 atm de presión para ajustar las conversiones de n-C<sub>10</sub> de 0 a 95%+. El catalizador que contiene ZSM-48 de alta actividad mostró excelentes rendimientos iso-C<sub>10</sub> con rotura mínima como una función de conversión n-C<sub>10</sub> y temperatura de reacción. La Figura 5 es un gráfico que muestra el rendimiento de iso-C<sub>10</sub> como una función de la conversión n-C<sub>10</sub> para un catalizador según una  
15 realización de la invención y un catalizador con una relación de sílice:alúmina de aproximadamente 200.

### Ejemplo 11

Este ejemplo se refiere al preparado de HA-ZSM-48 con siembra con cristales de ZSM-48 regulares. Una mezcla se preparó usando agua, cloruro de hexametonio (disolución al 56%), Ultrasil PM, disolución de aluminato sódico (45%) y disolución de hidróxido sódico al 50%. Aproximadamente 5% en peso (respecto a la carga de sílice) de semilla de ZSM-48 se añadió entonces a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:  
20

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	103
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	14,7
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,019

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave con agitación a 250 rpm durante 24 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó muestra la fase pura de topología de ZSM-48. Los cristales tal y como se sintetizaron se convirtieron en la forma de hidrógeno mediante dos intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por el secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ~88,5/1.  
25

### Ejemplo 12

Este ejemplo muestra la preparación de ZSM-48 con siembra usando 5% en peso (respecto a la carga de sílice) de cristales Beta. La siembra heteroestructural usando cristales Beta se describe en la Patente de Estados Unidos número 6.923.949. Una mezcla se preparó a partir de 1000 g de agua, 25 g de cloruro de hexametonio (disolución al 56%), 190 g de Ultrasil PM (un polvo de sílice precipitado producido de Degussa), 10 g de disolución de aluminato sódico (45%) y 33,3 g de disolución de hidróxido sódico al 50%. Los 10 g de semilla Beta (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~35/1) se añadieron entonces a la mezcla. La mezcla tenía la siguiente composición molar:  
30

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	106
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	20
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0,17
Plantilla/SiO <sub>2</sub>	=	0,018

La mezcla se hizo reaccionar a 160°C (320°F) en un autoclave de 2 litros con agitación a 250 rpm durante 48 horas. El producto se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y se secó a 120°C (250°F). El patrón de XRD del material tal y como se sintetizó muestra fase pura de la topología de ZSM-48. Claramente, no se observó fase Beta en el patrón de XRD del producto sintetizado. Los cristales tal y como se sintetizaron se convirtieron en la forma hidrógeno mediante dos intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y la calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ~87,2.  
35

### Ejemplo 13

Este ejemplo muestra la preparación de ZSM-48 usando la siembra con 10% en peso (respecto a la carga de sílice) de semillas Beta. Se usaron los mismos reactivos, formulación, y procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se añadió doble cantidad de cristales Beta como agente de siembra. El patrón de XRD del material tal y como se  
40

5 sintetizó muestra la fase pura de la topología de ZSM-48. Claramente, no se observó fase Beta en el patrón de XRD del producto sintetizado. Los cristales tal y como se sintetizaron se convirtieron en la forma hidrógeno mediante dos intercambios iónicos con disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido por secado a 120°C (250°F) y calcinación a 540°C (1000°F) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-48 resultantes tenían una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ~80/1.

#### Ejemplo 14

10 Los productos de los Ejemplos 11-13 se probaron usando una prueba de adsorción de hexano. La prueba de adsorción de hexano es una medida del volumen del poro de cualquier catalizador dado. Los catalizadores calcinados preparados como anteriormente se calentaron en un analizador termogravimétrico (TGA) en nitrógeno a 500°C durante 30 min. El catalizador seco se enfrió entonces a 90°C y se expuso a n-hexano a una presión parcial de 10 kPa (75 torr). Los cambios de peso como absorción de n-hexano se midieron mediante micro-balanza en el instrumento TGA. Un valor Alfa se determinó también para cada cristal. El valor Alfa para un catalizador es una medida estandarizada de la actividad catalítica respecto a la actividad de un catalizador de referencia. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

15 Tabla 1

Muestra	n-Hexano, (mg/g)	% estimado de Beta en el producto	Valor Alfa
Ejemplo 11, reacción de HA-ZSM-48 sembrada con cristales de ZSM-48	37,7	0	70
Ejemplo 12: reacción de HA-ZSM-48 sembrada con ~5% (a la sílice cargada) de semilla Beta	42,4	~ 5,3	~ 125
Ejemplo 13: reacción de HA-ZSM-48 sembrada con ~10% (a la sílice cargada) de semilla Beta	48,3	~ 12	180
Semillas cristalinas Beta usadas en los Ejemplos 12 y 13	126	100	690

20 En base a los datos mostrados en la Tabla 1, las semillas cristalinas de Beta añadidas no se disolvieron en la cristalización y permanecieron en el producto sintetizado. La conclusión estaba soportada por los datos crecientes de adsorción de n-hexano en los Ejemplos 12 y 13. La conclusión también está soportada por el valor creciente de alfa de los catalizadores ya que el porcentaje en peso de beta en los cristales aumenta. Los aumentos de adsorción de n-hexano y valor alfa demuestran que los cristales de ZSM-48 con una semilla heterogénea tienen una reactividad diferente que los cristales de ZSM-48 con una semilla homogénea.

25 Notar que el Valor Alfa es una indicación aproximada de la actividad de rotura catalítica del catalizador en comparación con un catalizador estándar y da la velocidad relativa constante (velocidad de conversión de hexano normal por volumen de catalizador por unidad de tiempo). Se basa en la actividad del catalizador de rotura se sílice-alúmina altamente activo tomado como un Alfa de 1 (Velocidad constante = 0,016 s<sup>-1</sup>). La Prueba de Alfa se conoce de forma convencional, y se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. núm. 3.354.078; en The Journal of Catalysis, vol. 4, pág. 527 (1965); vol. 6, pág. 278 (1966); y vol. 61, pág. 395 (1980).

#### Ejemplo 15

30 Este ejemplo compara el crédito de actividad para ZSM-48 según la invención respecto a un ZSM-48 con una mayor relación de sílice:alúmina. Una parafina residual 600N se desparafinó a 6996 kPa (1000 psig), LHSV de 1,0 l/h y velocidad de gas de tratamiento de 445 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (2500 scf/B). La Figura 6 es un gráfico que muestra la temperatura del reactor frente a la temperatura necesaria para cumplir el punto de escurrimiento a 370°C+. En la Figura 6, la diferencia entre la línea superior (que representa ZSM-48 con una relación mayor de sílice:alúmina) y la línea inferior (ZSM-48 según la invención) representa el crédito de actividad.

35

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para desparafinar una materia prima hidrocarbonada que comprende: poner en contacto una materia prima con una mezcla de catalizadores de ZSM-48 bajo condiciones de desparafinado catalíticas para producir una materia prima desparafinada, comprendiendo la mezcla de catalizadores de ZSM-48
- 5 a) un primer tipo de cristales de ZSM-48 que tienen una relación molar de sílice:alúmina de 70 a 110 y que están libres de semillas cristalinas que no son ZSM-48; y
- b) un segundo tipo de cristales de ZSM-48 con una relación molar de sílice:alúmina de más de 110 o que contiene semillas cristalinas que no son ZSM-48.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en el que los cristales de ZSM-48 se mezclan formulando el primer tipo de cristales de ZSM-48 en partículas del primer catalizador, formulación del segundo tipo de cristales de ZSM-48 en partículas del segundo catalizador, y mezclar las partículas de primer y segundo catalizador.
3. El método según la reivindicación 1, en el que los cristales de ZSM-48 se mezclan formulando partículas catalíticas que contienen tanto el primer tipo de cristales de ZSM-48 como el segundo tipo de cristales de ZSM-48.
- 15 4. El método según la reivindicación 1, en el que el primer tipo de cristales de ZSM-48 están libres de cristales que tienen una morfología fibrosa.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el primer tipo de cristales de ZSM-48 están libres de cristales que tienen morfología tipo aguja.
6. El método según la reivindicación 1, en el que el primer tipo de cristales de ZSM-48 están libres de Kenyaita.
7. El método según la reivindicación 1, en el que el primer tipo de cristales de ZSM-48 están libres de ZSM-50.
- 20 8. El método según la reivindicación 1, en el que la materia prima se hidrotrata bajo condiciones de hidrotratamiento antes de poner en contacto el catalizador de ZSM-48 mezclado.
9. El método según la reivindicación 1, en el que la materia prima desparafinada es hidroacaba bajo condiciones de hidroacabado.
- 25 10. El método según la reivindicación 1, en el que las condiciones de desparafinado catalítico incluyen temperaturas de 250-426°C, presiones de 791 a 20786 kPa (100 a 3000 psig), velocidades espaciales líquidas a la hora de 0,1 a 10 h<sup>-1</sup>, y velocidades de gas de tratamiento con hidrógeno de 45 a 1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (250 a 10000 scf/B).
11. El método según la reivindicación 8, en el que las condiciones de hidrotratamiento incluyen temperaturas de 150 a 426°C, una presión parcial de hidrógeno de 1480 a 20786 kPa (200 a 3000 psig), una velocidad espacial de 0,1 a 10 h<sup>-1</sup>, y una relación de hidrógeno a materia prima de 89 a 1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (500 a 10000 scf/B).
- 30 12. El método según la reivindicación 9, en el que las condiciones de hidroacabado incluyen a temperaturas de aproximadamente 150 a 350°C, presiones totales de 2859 a 20786 kPa (aproximadamente 400 a 3000 psig), velocidad espacial líquida a la hora de 0,1 a 5 h<sup>-1</sup>, y velocidades de gas de tratamiento de hidrógeno de 44,5 a 1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (250 a 10.000 scf/B).

Figura 1

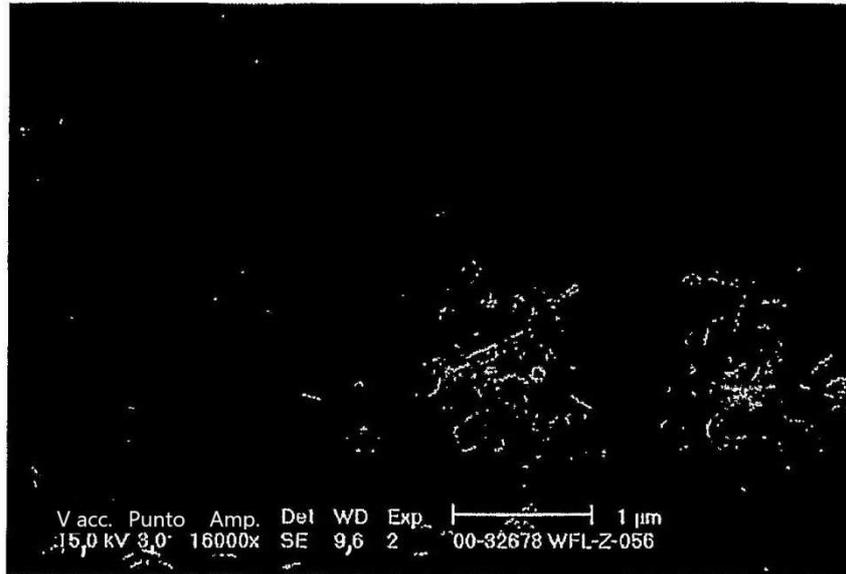


Figura 2

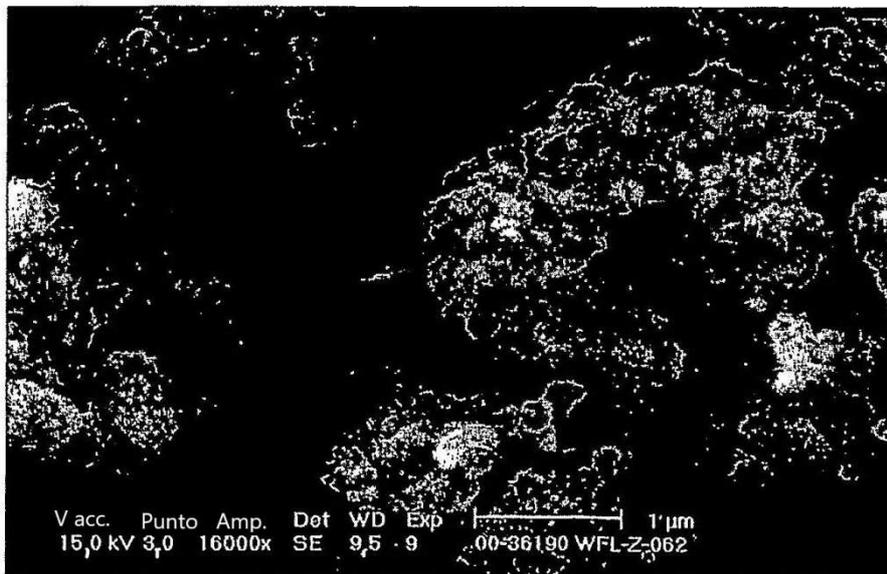


Figura 3

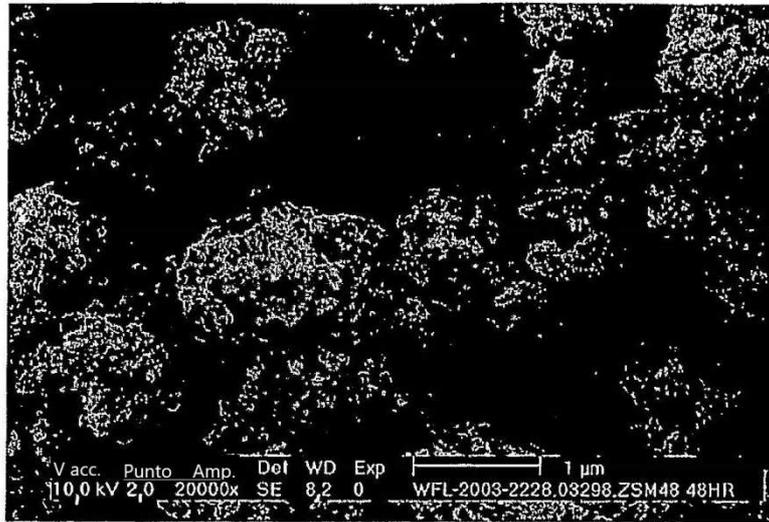


Figura 4

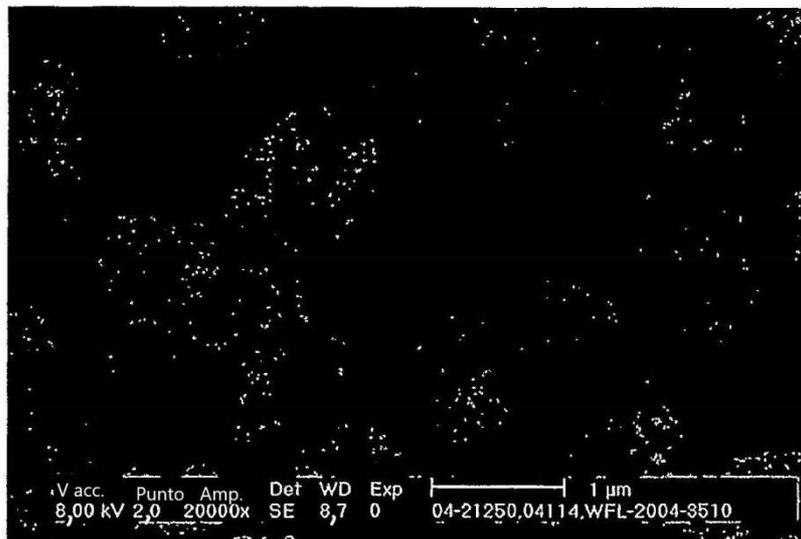


Figura 5

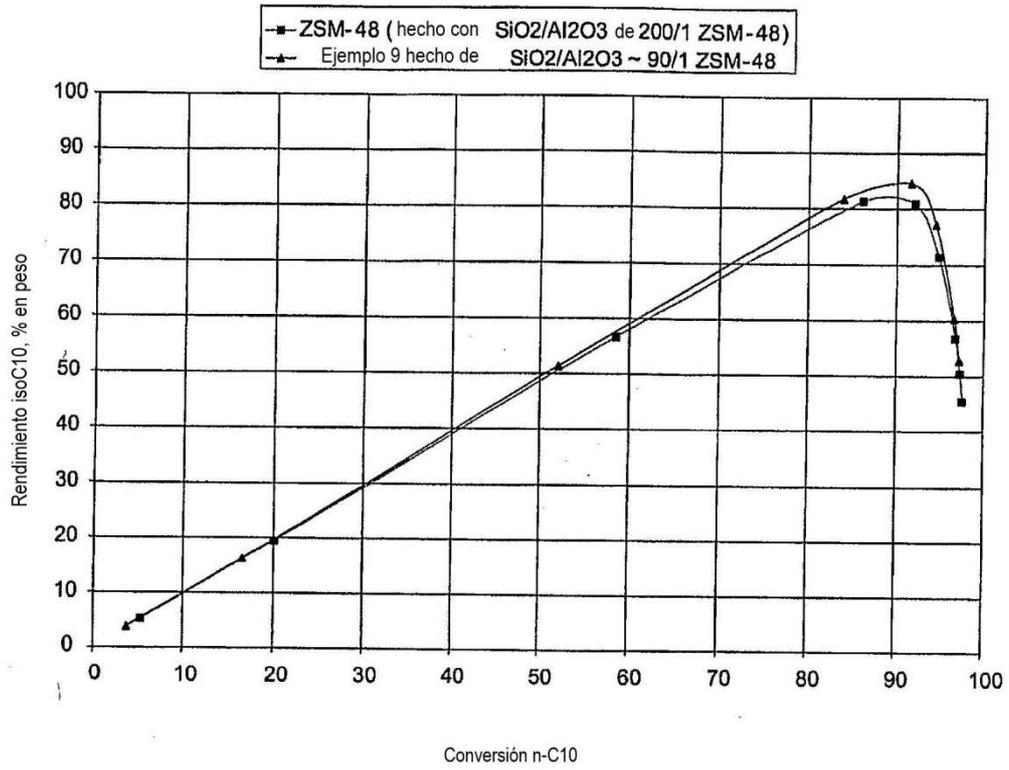
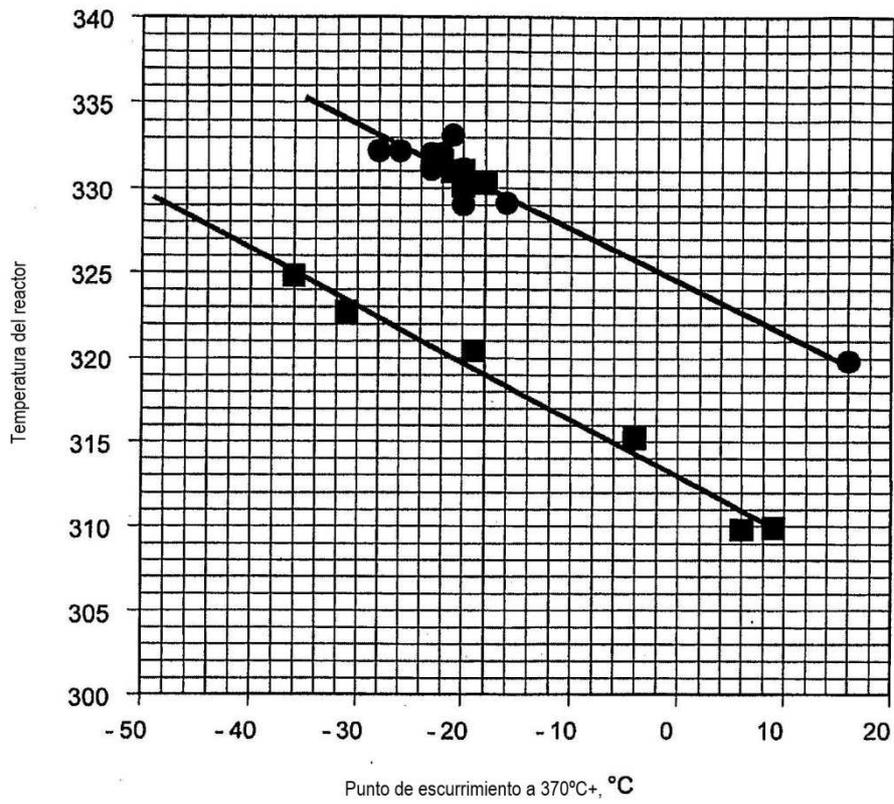


Figura 6



- ◆ = ZSM-48 con relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 200
- = ZSM-48 con relación de SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según una realización de la invención