

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 960**

51 Int. Cl.:

B01J 29/74	(2006.01)
C10G 45/64	(2006.01)
B01J 29/70	(2006.01)
B01J 29/76	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 29/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014** E 14189137 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019** EP 2862627

54 Título: **Zeolita EU-2 activada y uso de la misma en procesos de hidroisomerización**

30 Prioridad:

18.10.2013 KR 20130124678

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

23.07.2020

73 Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)
(Seorin-dong, SK Bldg.), 26 Jongro, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR y
SK LUBRICANTS CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

LEE, YOON KYUNG;
LEE, SEUNG WOO;
CHOI, JAE SUK;
KIM, TAE JIN;
KIM, DO WOAN y
LIM, SEON JU

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 774 960 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

Zeolita EU-2 activada y uso de la misma en procesos de hidroisomerización

5 **Antecedentes de la invención**1. Campo técnico

10 La presente invención se refiere a una zeolita EU-2 activada y uso de la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a una zeolita EU-2, la actividad de la misma para una reacción de hidroisomerización (particularmente, una reacción para convertir n-parafina en iso-parafina) se mejora aumentando los poros con tamaños específicos mientras se mantiene la estructura cristalina de la misma, a un método de preparación de la misma, y a un método de hidroisomerización o hidrodesparafinación de diversas fracciones hidrocarbonadas usando la zeolita EU-2.

15

2. Descripción de la técnica relacionada

20 En un proceso de refino de crudo de petróleo para producir aceite lubricante, carburante diésel y similares, la reacción de hidroisomerización para convertir n-parafina en iso-parafina se vuelve más importante. El motivo para esto es que la n-parafina no cumple con los criterios requeridos recientemente de productos de fuelóleo y aceite lubricante ya que las n-parafinas de cadena larga muestran malas propiedades de fluencia fría. Particularmente, recientemente, la calidad de los materiales de partida se ha deteriorado por la influencia de la subida del precio del crudo de petróleo, pero, por otro lado, se han requerido productos de aceite lubricante y fuelóleo de alta calidad con el avance de las tecnologías de motores de automóviles. Por ejemplo, la reacción de hidroisomerización puede usarse de manera práctica en un proceso de producción de gasolina con una gasolina con alto índice de octano usando hidrocarburos de C4-C7, un proceso de producción de diésel de alta calidad con alto índice de cetano que tiene propiedades de fluencia fría mejoradas usando hidrocarburos de C7-C15 y un proceso de producción de aceite lubricante de buena calidad que tiene un alto índice de viscosidad usando n-parafina de C15 o más.

25

30 Se sabe que esta reacción de hidroisomerización va a realizarse generalmente mediante un catalizador bifuncional. En el presente documento, el catalizador bifuncional se compone de una composición de metales que tiene funciones para la hidrogenación/deshidrogenación y un soporte que tiene sitios ácidos para la isomerización de un esqueleto. En relación con esto, se conocen diversos materiales, tales como sílice-alúmina, arcilla y zeolita, como soporte que tienen sitios ácidos. Particularmente, entre estos materiales, la zeolita es adecuada para una reacción de hidroisomerización ya que tiene una estructura estable incluso en condiciones de reacción rigurosas y tiene una gran área superficial y un gran número de sitios ácidos.

35

40 Se notificó que se han realizado investigaciones en materiales de zeolita que tienen una excelente selectividad de forma para maximizar una reacción de hidroisomerización e inhibir el craqueo de hidrocarburos (materias primas), y, entre estos materiales de zeolita, los materiales de zeolita (ZSM-22, ZSM-23, EU-2, ZSM-48 y similares) que tienen una estructura de poro de 10 anillos unidimensional tenían una excelente selectividad hacia una reacción de hidroisomerización.

40

45 Tal como se describió anteriormente, la patente estadounidense n.º 6.984.309 da a conocer una tecnología para mejorar las propiedades de la parafina (particularmente, índice de viscosidad, punto de fluidez inicial, etc.) de fracciones hidrocarbonadas realizando una reacción de hidroisomerización en presencia de un catalizador que incluye EU-2 (o EU-2 y un aglutinante) como soporte y soportado con un metal hidrogenado. Sin embargo, esta tecnología corresponde a una tecnología para cambiar las características de distribución de partículas de metales preciosos soportadas en vez de cambiar las propiedades de la propia EU-2.

50

Al mismo tiempo, también se conocen tecnologías para mejorar el rendimiento de hidroisomerización reformando las propiedades de la propia EU-2.

55 Como ejemplos típicos de tales tecnologías, las patentes estadounidenses n.ºs 6.923.949 y 7.482.300 dan a conocer un método de síntesis de zeolitas para mejorar la pureza de la estructura cristalina de ZSM-48 que pertenece a la misma familia que EU-2 con el uso de simientes específicas o en ausencia de simientes. Además, se da a conocer en los documentos de patente que la zeolita ZSM-48 fabricada mediante este método puede presentar efectos de hidroisomerización mejorados.

55

60 Al mismo tiempo, como una tecnología para mejorar el rendimiento catalítico reformando la zeolita EU-2 sintetizada previamente mediante un tratamiento posterior particular, el documento WO2012/055755 A1 da a conocer un catalizador, de la que se mejora la actividad de hidroconversión (particularmente, la actividad de desparafinación) poniendo en contacto la zeolita EU-2 con una disolución que contiene un ácido orgánico de 2 a 6 átomos de carbono, particularmente, una sal que contiene flúor. En este caso, la mayoría de las tecnologías convencionales mencionadas anteriormente se basan en zeolita EU-2 que tiene poros de 30 a 40 Å.

65

Sin embargo, con el fin de cumplir los requisitos para la actividad de hidroisomerización o hidrodesparafinación, se requiere de manera adicional mejorar las propiedades de la propia EU-2.

5 D1 (Xiao Ling Liu *et al.*, Adv. Mat. Res., 2012, 503, 756) se refiere a una síntesis y caracterización de zeolita ZSM-48 jerárquica usando un agente de dirección de mesoporos.

D2 (documento EP 2 559 483 A2) se refiere a un catalizador para un proceso de desparafinación por hidrogenación. D2 usa simplemente una disolución de álcali en un proceso de producción de zeolita.

10 D3 (Groen J.D. *et al.*, Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69, 1, 29) se refiere a la introducción de mesoporosidad intracristalina en las zeolitas tras la desilicificación en medio alcalino.

D4 (documento US 2012018349 A1) se refiere a una zeolita de tipo Y modificada que tiene una estructura intracristalina trimodal.

15 **Sumario de la invención**

Por consiguiente, la presente invención se ha ideado para resolver los problemas mencionados anteriormente, y la presente invención pretende proporcionar una zeolita EU-2 activada, la actividad de la misma para una reacción de hidroisomerización se mejora desarrollando poros que tienen un tamaño de poro predeterminado mientras se mantiene la estructura cristalina de la misma similar a la de la zeolita EU-2 convencional, y a un método de preparación de la misma.

Además, la presente invención pretende proporcionar un catalizador que contiene la zeolita EU-2 activada y un método de hidroisomerización de fracciones hidrocarbonadas usando el catalizador.

Con el fin de lograr los objetos anteriores, un primer aspecto de la presente invención proporciona una zeolita EU-2 activada, que incluye: poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å mientras se mantiene la estructura cristalina de la zeolita EU-2; y poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å, en la que el volumen de los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å es de aproximadamente 0,01 a 0,06 cc/g, y el volumen de los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å es de aproximadamente 0,07 a 0,4 cc/g, en la que el área superficial específica total de la zeolita EU-2 activada es de 240 a 330 m²/g, y en la que el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de zeolita se miden usando un medidor de BET ASAP 2020 fabricado por Micromeritics Corporation.

35 Según una realización, la zeolita EU-2 activada puede incluir además: poros que tienen un diámetro de más de 200 Å, en la que el volumen de los poros que tienen un diámetro de más de 200 Å es de aproximadamente 0,1 cc/g o menos.

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de una zeolita EU-2 activada, que incluye las etapas de: a) sintetizar de manera hidrotérmica una zeolita EU-2 y calcinar la zeolita EU-2; y b) activar la zeolita EU-2 poniendo en contacto la zeolita EU-2 con una disolución acuosa de álcali antes o después de calcinar la zeolita EU-2, en el que el álcali es Na, K o una combinación de los mismos y en el que la disolución acuosa de álcali tiene una concentración de 0,05 a 0,3 M y un pH de 13,1 a 13,45; y c) sustituir el catión de álcali en la zeolita EU-2 activada con ion amonio, en el que la zeolita EU-2 activada comprende: poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å mientras se mantiene la estructura cristalina de la zeolita EU-2; y poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å, en la que el volumen de los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å es de aproximadamente 0,01 a 0,06 cc/g, y el volumen de los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å es de aproximadamente 0,07 a 0,4 cc/g, en el que el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de la zeolita se miden usando un medidor de BET ASAP 2020 fabricado por Micromeritics Corporation.

50 Según una realización, en la etapa b), la razón molar de catión de álcali con respecto a alúmina (Na⁺/Al₂O₃) en la zeolita EU-2 puede ser de aproximadamente 0,1 a 0,3.

Según una realización, en la etapa b), la razón molar de sílice/alúmina en la zeolita EU-2 activada puede reducirse en aproximadamente del 6 al 59% en comparación con la zeolita EU-2 antes de la etapa b) (es decir, ΔSAR es de 6 a 59).

Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un catalizador de hidroisomerización, que incluye: la zeolita EU-2 activada; y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII, en el que el al menos un metal se incluye en la zeolita EU-2 activada en una cantidad de aproximadamente el 0,05 al 5% en peso basándose en el peso total del catalizador.

Según una realización, el catalizador de hidroisomerización puede incluir además: un aglutinante que se compone de arcilla u óxido inorgánico.

65 Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona un método de hidroisomerización, que incluye la etapa de:

someter a hidroisomerización una fracción hidrocarbonada como materia prima en presencia del catalizador según la reivindicación 10, en las condiciones de una temperatura de aproximadamente 200 a 500°C, una presión de hidrógeno de aproximadamente 1 a 200 atm, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV, por sus siglas en inglés) de aproximadamente 0,1 a 10 h⁻¹ y una razón hidrógeno/materia prima de 45 a 1780 Nm³/m³.

5

Breve descripción de los dibujos

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la presente invención se entenderán de manera más clara a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

10

la figura 1 es un gráfico que muestra las características de distribución de volúmenes de poros de las zeolitas EU-2 del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 en función del tamaño de poro;

15

la figura 2 es un gráfico que muestra los patrones de DRX de zeolitas EU-2 del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1;

la figura 3 es un gráfico que muestra las tasas de conversión de zeolitas EU-2 del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 para una reacción de hidroisomerización en función de la temperatura de reacción; y

20

la figura 4 es un gráfico que muestra los cambios de volumen respectivos de poros de 30 a 40 Å y poros de 40 a 200 Å de zeolitas EU-2 de los ejemplos 1 y 4 y los ejemplos comparativos 1 y 3 en función del cambio de las condiciones del tratamiento con álcali (razón molar de Na⁺/Al₂O₃).

Descripción de las realizaciones preferidas

25

Las realizaciones de la presente invención se dan a conocer sólo con fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes de la presente invención. A continuación en el presente documento, se describirán realizaciones preferidas de la presente invención en detalle con referencia a los dibujos adjuntos. En la siguiente descripción, cabe destacar que, cuando las funciones de los elementos convencionales y la descripción detallada de elementos relacionados con la presente invención puede hacer lo esencial de la presente invención poco claro, se omitirá una descripción detallada de esos elementos.

30

Los términos usados en el presente documento se definen de la siguiente manera.

35

El término "reacción de hidroisomerización" significa una reacción para convertir al menos una parte de n-parafina en iso-parafina sobre un catalizador en presencia de hidrógeno. La reacción de hidroisomerización puede acompañarse por una reacción de craqueo. Por tanto, con el fin de aumentar el rendimiento del producto objetivo, es preferible maximizar la conversión de n-parafina en iso-parafina mediante la reacción de hidroisomerización mientras se impide la reacción de craqueo al más alto grado.

40

El término "punto de fluidez inicial" significa la temperatura más baja a la que los hidrocarburos líquidos tienen fluidez en condiciones dadas.

45

El término "índice de viscosidad" significa una escala para medir el cambio en la viscosidad en función de la temperatura. El índice de viscosidad aumenta con el aumento en el contenido de parafina.

50

En el presente documento, el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de zeolita se miden usando un medidor de BET (ASAP 2020, fabricado por Micromeritics Corporation). El medidor de BET mide la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie del sólido usando el cambio de presión de una cámara de vacío mientras cambia la presión del gas a temperatura constante basándose en la teoría de BET. Por ejemplo, después de realizarse un tratamiento previo a vacío a 350°C durante 3 horas, se adsorbe gas nitrógeno (N₂), y luego se mide la cantidad de gas nitrógeno (N₂) adsorbido, calculando así el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de zeolita a partir de la línea isotérmica de adsorción de BET.

55

Además, la razón molar (SAR) de sílice/alúmina en la zeolita puede medirse mediante una técnica de análisis químico general, por ejemplo, análisis de fluorescencia de rayos X o ICP-AES.

Zeolita EU-2 activada

60

La zeolita EU-2 activada según una realización de la presente invención puede usarse como soporte de un catalizador bifuncional para la reacción de hidroisomerización de hidrocarburos manteniendo su estructura cristalina intrínseca y desarrollando poros de 40 a 200 Å a un nivel predeterminado mediante tratamiento con álcali. Es decir, se eluyen (retiran) los átomos de silicio contenidos en el armazón de la zeolita EU-2 y, por tanto, se desarrollan poros de 40 a 200 Å. En este caso, cuando están presentes poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å y poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å en los intervalos de volumen predeterminados, respectivamente, puede mejorarse de manera notable el rendimiento de hidroisomerización de fracciones hidrocarbonadas.

65

Sin considerar una teoría específica, el motivo por el que la zeolita EU-2 activada tiene excelente actividad de hidroisomerización para hidrocarburos (particularmente, n-parafina de C15 a C24 o más) puede suponerse de la siguiente manera. Por ejemplo, dado que el n-hexadecano (C16), como reactante, es un hidrocarburo de cadena
5 larga y tiene un tamaño molecular de aproximadamente 3 a 21 Å, aun considerando el movimiento de las moléculas, cuando se aplica una zeolita EU-2 general (no tratada con álcali) a un catalizador de hidroisomerización, tiene lugar generalmente una reacción en los poros de 30 a 40 Å.

Debido a que la zeolita EU-2 activada mediante tratamiento con álcali, tal como se describió anteriormente, tiene
10 poros de 40 a 200 Å además de poros de 30 a 40 Å, las moléculas hidrocarbonadas, como reactante, pueden permearse fácilmente en poros en comparación con zeolita EU-2 pura, y pueden moverse (difundirse) de manera eficaz entre los cristales de zeolita, mejorando así la reactividad. Además, se supone que los hidrocarburos que tienen un tamaño molecular de 20 Å o más se mueven y se aproximan más fácilmente al catalizador debido al aumento en los poros de 40 a 200 Å, mejorando así la reactividad. Por consiguiente, puede aumentarse el
15 rendimiento del producto de la hidroisomerización, o puede reducirse la temperatura de reacción requerida para lograr el mismo efecto de isomerización.

Además, puede suponerse que un aceite base lubricante (generalmente, hidrocarburos de C15 o más) que tiene un punto de ebullición alto, por ejemplo, un hidrocarburo (n-parafina) de C24, tiene un tamaño molecular de
20 aproximadamente 3 a 31 Å. Por tanto, puede asumirse que, considerando el movimiento de moléculas, las moléculas hidrocarbonadas apenas pueden introducirse en los poros que tienen un tamaño de poro de 12 Å o más. En este caso, los poros de 40 a 200 Å actúan de manera eficaz en la reacción de moléculas hidrocarbonadas en la zeolita EU-2. Sin embargo, cuando se desarrollan tamaños de poro excesivamente grandes durante el tratamiento con álcali, es decir, cuando los poros de 200 Å o más aumentan hasta un nivel predeterminado o más, se destruyen
25 los poros de otros tamaños (de 30 a 40 Å y de 40 a 200 Å) en la zeolita EU-2, de manera que se reduce la tasa de contacto de moléculas hidrocarbonadas con los sitios activos de la zeolita, deteriorándose así la reactividad.

Según una realización de la presente invención, el volumen de poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å en la zeolita EU-2 activada puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 0,06 cc/g, de manera
30 específica de aproximadamente 0,013 a 0,049 cc/g, y de manera más específica de aproximadamente 0,016 a 0,028 cc/g. Además, el volumen de poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å en la zeolita EU-2 activada puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 0,07 a 0,4 cc/g, de manera específica de aproximadamente 0,077 a 0,396 cc/g, y de manera más específica de aproximadamente 0,173 a 0,368 cc/g.

Aunque la presente invención no se limita a una teoría específica, cuando el volumen de poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å disminuye hasta un nivel predeterminado o menos, los poros de la propia zeolita EU-2 pueden
35 destruirse incluso cuando aumente el volumen de poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å, deteriorándose así la actividad de zeolita EU-2 para una reacción de hidroisomerización. Por tanto, se prefiere que se ajusten dos tipos de tamaño de poros dentro del intervalo de volumen anterior.

Según otra realización de la presente invención, el volumen de poros que tienen un diámetro de más de 200 Å en la zeolita EU-2 activada puede ajustarse en el intervalo de aproximadamente 0,1 cc/g o menos, de manera específica
40 aproximadamente 0,085 cc/g o menos, y de manera más específica aproximadamente 0,05 cc/g o menos. Es decir, tal como se describió anteriormente, el motivo para esto es que, cuando los poros que tienen un diámetro de más de 200 Å aumentan hasta un nivel predeterminado o más durante el tratamiento con álcali, se destruyen los poros de otros tamaños (de 30 a 40 Å y de 40 a 200 Å) en la zeolita EU-2 activada.

Según la presente invención, el área superficial específica total de la zeolita EU-2 activada está en el intervalo de aproximadamente 240 a 330 m²/g, de manera específica de aproximadamente 260 a 315 m²/g, y de manera más
50 específica de aproximadamente 270 a 310 m²/g. Es decir, significa que se aumenta el área superficial específica de la zeolita EU-2 activada a partir del área superficial específica típica (aproximadamente 220 m²/g) de la misma antes del tratamiento con álcali.

Al mismo tiempo, la razón molar de sílice/alúmina (SAR) en la zeolita EU-2 se disminuye mediante tratamiento con
55 álcali. La SAR de la zeolita EU-2 activada puede reducirse en aproximadamente del 6 al 59%, de manera específica de aproximadamente el 10 al 45%, de manera más específica de aproximadamente el 10 al 43%, y de manera mucho más específica de aproximadamente el 12 al 35%, en comparación con la SAR de zeolita EU-2 no activada. Además, la SAR de la zeolita EU-2 activada puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 50 a 160, de manera específica de aproximadamente 60 a 150, y de manera más específica de aproximadamente 70 a 130.

Preparación de zeolita EU-2 activada

Síntesis de zeolita EU-2

65 Según una realización de la presente invención, antes el tratamiento con álcali, puede sintetizarse la zeolita EU-2 mediante un método de síntesis hidrotérmico conocido en el campo relacionado, y puede prepararse a partir de una

disolución de mezcla de reacción que incluye una fuente de sílice, una fuente de alúmina, una base (compuesto alcalino) y una plantilla (o un agente de dirección de estructura). Generalmente, se prepara un material de zeolita mezclando un material de plantilla orgánico (o un agente de dirección de estructura) con una disolución alcalina acuosa que contiene materiales de partida tales como sílice y alúmina y luego sintetizando de manera hidrotérmica la mezcla en un reactor discontinuo tal como un autoclave.

En este caso, las características del material de zeolita, tales como estructura, pureza, tamaño de cristal y similares, dependen de diversas variables, tales como la concentración relativa entre los materiales de partida (sílice, alúmina, base, agua, etc.), si se realiza envejecimiento antes de la síntesis hidrotérmica, la temperatura de síntesis hidrotérmica y si se realiza agitación durante la síntesis hidrotérmica. En relación a esto, considerando las variables mencionadas anteriormente, la reacción de síntesis hidrotérmica puede realizarse a aproximadamente de 150 a 180°C (de manera preferible de aproximadamente 155 a 175°C, y de manera más preferible de aproximadamente 160 a 170°C) durante aproximadamente de 40 a 56 horas (de manera preferible de aproximadamente 44 a 52 horas) hasta que se formen suficientemente los cristales de zeolita EU-2, de manera que una mezcla de reacción puede hacerse reaccionar de manera uniforme suministrando suficiente energía mediante agitación de la mezcla de reacción usando un agitador general mientras se calienta la mezcla de reacción. En general, los cristales formados mediante esta reacción se purifican (o se filtran) y luego se lavan con agua (agua desionizada).

En este caso, como fuente de sílice puede usarse silicato, gel de sílice, sílice coloidal, sílice pirogénica, ortosilicato de tetraalquilo, hidróxido de silicio, sílice precipitada, arcilla, etc. Entre estas fuentes de sílice ejemplificadas, pueden obtenerse sílice precipitada y gel de sílice como el nombre de marca comercial "ZEOSIL", y puede obtenerse sílice coloidal como el nombre de marca comercial "LUDOX" (por ejemplo, sílice coloidal LUDOX HS-40, suspensión en agua al 40% en peso, SiO₂ = 60,08, Sigma-Aldrich).

La fuente de alúmina puede estar presente en forma de una sal de alúmina soluble. Los ejemplos de la fuente de alúmina pueden incluir aluminato de sodio, cloruro de aluminio, alcoholato de aluminio, alúmina hidratada (por ejemplo, gamma-alúmina), pseudoboehmita y alúmina coloidal. Normalmente, puede usarse aluminato de sodio (NaAlO₂) disponible comercialmente, fabricado por Junsei Chemical Corporation.

La base sirve como agente de mineralización. Como base, pueden usarse hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc.

Como plantilla o agente de dirección de la estructura (SDA, por sus siglas en inglés), pueden usarse generalmente compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, tales como alquilamina, compuestos de tetrametilamonio, compuestos de amonio dicuaternario. Preferiblemente, pueden usarse sales de hexametonio, particularmente, cloruro de hexametonio deshidratado ((CH₃)₃N(CH₂)₆N(CH₃)₃Cl₂·2H₂O).

Según una realización a modo de ejemplo, la mezcla de reacción para preparar la zeolita puede tener la siguiente composición (razón molar) facilitada en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Intervalo amplio	Intervalo específico	Intervalo más específico
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	de aproximadamente 120 a 250	de aproximadamente 130 a 200	de aproximadamente 140 a 170
H ₂ O/SiO ₂	de aproximadamente 16,0 a 18,0	de aproximadamente 16,5 a 17,5	de aproximadamente 16,8 a 17,2
OH ⁻ /SiO ₂	de aproximadamente 0,1 a 0,9	de aproximadamente 0,15 a 0,5	de aproximadamente 0,2 a 0,3
R/SiO ₂	de aproximadamente 0,01 a 0,1	de aproximadamente 0,015 a 0,5	de aproximadamente 0,02 a 0,1
Na ⁺ /SiO ₂	de aproximadamente 0,01 a 0,1	de aproximadamente 0,015 a 0,5	de aproximadamente 0,02 a 0,1

En el presente documento, R es una plantilla.

Preferiblemente, la razón molar de sílice/alúmina (SAR) en la zeolita EU-2 preparada tal como anteriormente puede tener un valor óptimo de manera que los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å se formen de manera eficaz en el procedimiento de extracción y retirada de átomos de silicio durante el tratamiento con álcali posterior. Según una realización a modo de ejemplo, la SAR de la misma puede ser de aproximadamente 80 a 300, de manera específica de aproximadamente 100 a 250, y de manera más específica de aproximadamente 120 a 200. En este caso, el volumen de poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å en la zeolita EU-2 puede ser de aproximadamente 0,001 a 0,05 cc/g (específicamente, de aproximadamente 0,01 a 0,02 cc/g), mediante lo cual el volumen de poros que tienen

un diámetro de 40 a 200 Å puede ser de aproximadamente 0,05 cc/g o menos (de manera específica, aproximadamente 0,03 cc/g o menos). Además, el volumen de poros que tienen un diámetro de más de 200 Å también puede ser de aproximadamente 0,05 cc/g o menos (de manera específica, aproximadamente 0,03 cc/g o menos). Por tanto, los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å se distribuyen generalmente en la zeolita EU-2 sintetizada.

Además, el área superficial específica total de la zeolita EU-2 sintetizada puede ser de aproximadamente 100 a 400 m²/g, de manera específica de aproximadamente 150 a 300 m²/g, y de manera más específica de aproximadamente 210 a 250 m²/g. Preferiblemente, el área superficial específica total de la misma puede ser de aproximadamente 220 m²/g.

Activación (tratamiento con álcali) de zeolita EU-2

Según una realización de la presente invención, se realiza el tratamiento con álcali de la zeolita EU-2 sintetizada. Es decir, el tratamiento con álcali de la misma puede realizarse antes o después de la calcinación. Este tratamiento con álcali puede realizarse mezclando (poniendo en contacto) la zeolita EU-2 (antes o después de la calcinación) con una disolución acuosa de álcali. La etapa de calcinación se realiza con el fin de retirar la plantilla o el agente de dirección de la estructura usado en la síntesis de la zeolita EU-2. Según una realización a modo de ejemplo, puede ser ventajoso que el tratamiento con álcali se realice después de sintetizar y luego calcinar la zeolita EU-2.

Además, después del tratamiento con álcali (en el caso en el que se realice el tratamiento con álcali después de la calcinación) o la calcinación (en el caso en el que se realice el tratamiento con álcali antes de la calcinación), se prefiere que la etapa de intercambio iónico de la zeolita EU-2 calcinada o tratada con álcali con cationes tales como iones amonio (NH₄⁺) se realice para proporcionar características ácidas a la zeolita EU-2 calcinada o tratada con álcali. En este caso, existe un punto interesante que, aunque se sintetice zeolita EU-2 en el intervalo de pH alto, cuando se realiza el tratamiento con álcali, los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å, tal como se describió anteriormente, se forman incluso antes de la calcinación, formándose así zeolita EU-2 activada.

Las condiciones del tratamiento con álcali pueden determinarse teniendo en cuenta la influencia de la clase de componentes alcalinos y la concentración de una disolución acuosa de álcali sobre la estructura de la zeolita EU-2. El motivo para esto es que, por ejemplo, cuando aumenta el tiempo requerido para tratar una disolución acuosa de álcali específica, los átomos de silicio en la estructura cristalina de la zeolita EU-2 se eluyen de manera excesiva, deteriorándose así la reactividad de hidroisomerización de la zeolita EU-2.

Según una realización a modo de ejemplo, los ejemplos típicos de los componentes alcalinos pueden incluir hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos, y, particularmente, pueden usarse hidróxidos alcalinos. Pueden usarse metales del grupo I, tales como Li, Na, K, Rb y Cs, como los componentes alcalinos. Según la invención reivindicada, se usan Na y/o K, más preferiblemente Na, en la que la concentración de la disolución acuosa de álcali se ajusta en el intervalo de aproximadamente 0,05 a 0,3 M, de manera preferible de aproximadamente 0,1 a 0,2 M. Según la invención reivindicada actualmente, el pH de la disolución acuosa de álcali está en el intervalo de aproximadamente 13,1 a 13,45.

Al mismo tiempo, la temperatura de mezclado (contacto) de la zeolita EU-2 y la disolución acuosa de álcali puede ajustarse en el intervalo de temperatura ambiente a 90°C, de manera específica de aproximadamente 30 a 70°C. Además, el tiempo de mezclado (contacto) de la misma puede ajustarse en el intervalo de aproximadamente 10 a 120 minutos, de manera específica de aproximadamente 30 a 90 minutos, y de manera más específica de aproximadamente 50 a 70 minutos.

Tal como se describió anteriormente, se introducen componentes alcalinos en la zeolita EU-2 mediante tratamiento con álcali. En este caso, el tratamiento con álcali puede realizarse de manera que la razón molar de catión de álcali con respecto a alúmina (catión de álcali/alúmina) en la zeolita EU-2 está presente en el intervalo de aproximadamente 0,06 a 0,35, de manera específica de aproximadamente 0,1 a 0,3, y de manera más específica de aproximadamente 0,11 a 0,23. Al mismo tiempo, cuando se retiran los átomos de silicio incluidos en la zeolita EU-2 durante el tratamiento con álcali, disminuye la SAR de la zeolita EU-2. En este caso, el tratamiento con álcali de la zeolita EU-2 activada puede controlarse de manera que la SAR de la zeolita EU-2 activada se reduzca en aproximadamente del 6 al 59% (es decir, la ΔSAR es de 6 a 59), de manera específica de aproximadamente el 8 al 55%, y de manera más específica de aproximadamente el 10 al 45%, en comparación con la SAR de la zeolita EU-2 no activada.

Según una realización a modo de ejemplo, tal como se describió anteriormente, después del tratamiento con álcali o la calcinación, puede realizarse la etapa de intercambio iónico de los iones de álcali contenidos en la zeolita EU-2 con iones amonio. Este método de intercambio iónico se conoce bien en el campo relacionado. Los detalles de una reacción de intercambio iónico típica se describen en muchos documentos incluyendo las patentes estadounidenses n.ºs 3.140.249 y 3.140.251. Estos documentos se usan como datos de referencia de la presente invención. En la etapa de intercambio iónico, como sal de amonio puede usarse cloruro de amonio, sulfato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio, acetato de amonio y similares, y, generalmente, puede usarse nitrato de amonio. La sal

de amonio se usa en forma de una disolución acuosa, y la concentración de la sal de amonio en la disolución acuosa puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 2 N, de manera específica, de aproximadamente 0,8 a 1,2 N. La etapa de intercambio iónico puede realizarse a aproximadamente de 40 a 90°C, de manera específica, aproximadamente de 50 a 70°C durante aproximadamente de 1 a 3 horas, de manera específica, de aproximadamente 1,5 a 2,5 horas. Esta etapa de intercambio iónico puede realizarse a lo largo de una o más etapas según el grado deseado de intercambio iónico. Es decir, durante el intercambio iónico (en el caso en el que se realice el intercambio iónico dos o más veces) o después del intercambio iónico, pueden realizarse procedimientos normales tales como filtración, secado (por ejemplo, a aproximadamente de 80 a 100°C durante aproximadamente de 5 a 20 horas) y/o trituración.

La etapa de calcinación se realiza generalmente en una atmósfera de oxígeno (por ejemplo, una atmósfera de aire). En este caso, la temperatura de calcinación puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 400°C o más, de manera específica, de aproximadamente 500 a 700°C, y el tiempo de calcinación puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 3 a 7 horas, de manera específica, de aproximadamente 4 a 6 horas.

Catalizador de hidroisomerización

Según una realización de la presente invención, se prepara un catalizador de hidroisomerización usando zeolita EU-2 activada como soporte de un catalizador bifuncional. En este caso, el metal para la hidrogenación (hidrogenación-deshidrogenación) cargado sobre un catalizador, que se combina con zeolita EU-2 activada, puede ser al menos uno seleccionado de los metales de los grupos VI y VIII de la tabla periódica. Los ejemplos del metal pueden incluir Fe, Ni, Mo, Co, W, Mn, Cu, Ru, Pt y Pd. Específicamente, pueden usarse Pt y/o Pd como metal. El metal de hidrogenación o la combinación de los mismos puede incluirse en una cantidad de aproximadamente el 0,05 al 5% en peso, de manera específica de aproximadamente el 0,1 al 3% en peso, y de manera más específica de aproximadamente el 0,2 al 1% en peso basándose en el peso total del catalizador. En este caso, como método para soportar el metal, pueden usarse métodos bien conocidos en el campo relacionado, tales como impregnación (por ejemplo, impregnación de volumen de poro o impregnación de disolución continua), intercambio iónico y similares. De manera adicional, con el fin de aumentar el rendimiento de isomerización de la zeolita EU-2 y ajustar la actividad de sitios ácidos de la zeolita EU-2, puede añadirse un dopante. Los ejemplos del dopante pueden incluir halógeno, fósforo y elementos de tierras raras.

Al mismo tiempo, el catalizador de hidroisomerización puede usarse en la preparación de una matriz usando un aglutinante bien conocido junto con la zeolita EU-2 activada con el fin de mejorar las propiedades físicas/mecánicas de la misma o realizar un moldeo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir arcilla, óxidos inorgánicos y combinaciones de los mismos. En el presente documento, los ejemplos de los óxidos inorgánicos pueden incluir sílice, alúmina, titania, magnesia, germania, toria, boria, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zircona, sílice-toria y sílice-titania. Según las circunstancias, se prefiere que los sitios ácidos intrínsecos de la zeolita EU-2 activada no se estén influenciados por el uso de un aglutinante que tenga baja acidez.

En el presente documento, la zeolita EU-2 activada se muele junto con el aglutinante, y luego se extruye mediante una técnica de extrusión general. En este caso, la razón en peso de zeolita:aglutinante puede ajustarse en el intervalo de aproximadamente 90:10 a 30:70, de manera específica, de aproximadamente 70:30 a 50:50, pero la presente invención no se limita a las mismas.

Según una realización a modo de ejemplo, el catalizador puede fabricarse en forma de un producto compacto (por ejemplo, un producto extruido) que incluye la zeolita EU-2 activada y el aglutinante y soportarse con componentes metálicos. En este caso, el soporte puede fabricarse usando una técnica de conformado bien conocida en el campo relacionado. Por ejemplo, el soporte puede fabricarse mediante extrusión (puede usarse una prensa extrusora de husillo, una prensa extrusora de placas, una prensa extrusora de pistón o similares) y granulación. El producto compacto puede conformarse en diversas formas y tamaños.

Además, después de soportarse el soporte con componentes metálicos de hidrogenación (normalmente, que tienen una forma precursora), pueden realizarse un proceso de secado (por ejemplo, a aproximadamente de 60 a 200°C) y un proceso de calcinación (por ejemplo, a aproximadamente de 300 a 700°C durante aproximadamente de 0,5 a 20 horas, específicamente, a aproximadamente de 400 a 600°C durante aproximadamente de 2 a 10 horas).

De manera selectiva, antes de la reacción de hidroisomerización, pueden llevarse a cabo secado, reducción, sulfuración previa o similar con el propósito de la activación y/o el tratamiento previo del catalizador. Particularmente, cuando se usan metales preciosos como metales de hidrogenación, pueden reducirse a una temperatura de aproximadamente 250 a 350°C y una presión de aproximadamente 1 a 200 atm en una atmósfera de hidrógeno.

Proceso de hidroisomerización

Según una realización de la presente invención, se proporciona un proceso de conversión de una materia prima que contiene n-parafina (incluyendo materias primas mineralizadas, sintetizadas y/o derivadas de biomasa) en iso-parafina sometiendo a isomerización la materia prima mientras se suministra hidrógeno en presencia de un

catalizador que contiene zeolita EU-2 activada. Generalmente, esta materia prima puede incluir n-parafina en una cantidad de aproximadamente el 15% en peso o más, de manera específica, aproximadamente el 40% en peso o más.

- 5 Los ejemplos específicos de la materia prima pueden incluir fracciones hidrocarbonadas que tienen un punto de ebullición de aproximadamente 150 a 580°C (que puede medirse según la norma ASTM D-86 o la norma ASTM D-2887), destilados medios (incluyendo aceite de parafina y gasóleo) y fracciones hidrocarbonadas que tienen un punto de ebullición dentro del punto de ebullición del aceite base lubricante.
- 10 Particularmente, ya que la zeolita EU-2 activada incluida en el catalizador de hidroisomerización incluye un gran número de poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å, pueden aplicarse de manera eficaz a fracciones hidrocarbonadas de 15 o más átomos de carbono (específicamente, de 16 a 35 átomos de carbono) que tienen un punto de ebullición dentro del punto de ebullición (aproximadamente de 360 a 580°C) del aceite base lubricante.
- 15 Particularmente, los ejemplos típicos de la materia prima mencionada anteriormente pueden incluir aceite derivado de un proceso de refinado con disolventes (por ejemplo, refinados), aceite desparafinado parcialmente con disolventes, aceite desasfaltado, destilados, gasóleo de vacío, gasóleo de coquización, aceite no convertido de un proceso de hidrocrackeo de fuelóleos y destilados de gasóleo. Además, la materia prima puede incluir cera derivada de una reacción de Fischer-Tropsch.
- 20 Según una realización a modo de ejemplo, la materia prima puede incluir n-parafina (componente de cera) en una cantidad de aproximadamente el 15% en peso o más, de manera específica, aproximadamente el 40% en peso o más. Además, la materia prima puede incluir nitrógeno en una cantidad de aproximadamente 10 ppm (en peso) o menos (de manera específica, aproximadamente 5 ppm (en peso) o menos) y/o azufre en una cantidad de
- 25 aproximadamente 10 ppm (en peso) o menos (de manera específica, aproximadamente 5 ppm (en peso) o menos).

El proceso de hidroisomerización de la materia prima puede realizarse en las condiciones de una temperatura de aproximadamente 200 a 500°C (de manera específica de aproximadamente 220 a 450°C, y de manera más específica de aproximadamente 240 a 400°C), una presión de hidrógeno de aproximadamente 1 a 200 atm (de

30 manera específica de aproximadamente 100 a 180 atm, y de manera más específica de aproximadamente 130 a 150 atm), una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de aproximadamente 0,1 a 10 h⁻¹ (de manera específica de aproximadamente 0,5 a 5 h⁻¹, y de manera más específica de aproximadamente 1 a 2 h⁻¹) y una razón hidrógeno/materia prima de aproximadamente 45 a 1780 Nm³/m³ (de manera específica de aproximadamente 200 a 100 Nm³/m³, y de manera más específica de aproximadamente 480 a 530 Nm³/m³).

35 Después del proceso de hidroisomerización, el punto de fluidez inicial de una fracción hidrocarbonada (materia prima) puede reducirse en aproximadamente -12°C o más, de manera específica, aproximadamente -18°C o más. Además, incluso cuando la materia prima es una fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición dentro del punto de ebullición del aceite base lubricante, el índice de viscosidad de la misma puede estar presente en el

40 intervalo de aproximadamente 60 o más, de manera específica de aproximadamente 70 a 160, de manera más específica de aproximadamente 80 a 150, y de la manera más específica de aproximadamente 120 a 140.

Además, según una realización a modo de ejemplo, en el proceso de hidroisomerización, es preferible optimizar la reacción de isomerización mientras se retarda el craqueo. Por ejemplo, las condiciones del proceso pueden

45 ajustarse de manera que la cantidad de destilado de más de 150°C convertido en destilado de menos de 150°C sea del 20% en peso o menos, de manera específica de aproximadamente el 10% en peso, y de manera más específica de aproximadamente el 5% en peso o menos.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los

50 siguientes ejemplos. Estos ejemplos se exponen para ilustrar la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplo comparativo 1

55 Se disolvieron cloruro de hexametonio, como material de plantilla, aluminato de sodio (Junsei Chemical Co.), como fuente de aluminio, Ludox-HS40 (Sigma Aldrich; sílice coloidal (40% en peso suspensión/agua)), como fuente de sílice, e hidróxido de sodio (NaOH) en agua desionizada (agua DI) para preparar una mezcla de materiales de partida para la síntesis de zeolitas. La composición de la mezcla de materiales de partida se facilita en la tabla 2 a continuación.

60 Posteriormente, se introdujo la mezcla de materiales de partida en un reactor de síntesis hidrotérmica recubierto con teflón, y luego se hizo reaccionar a 165°C durante 2 días (48 horas) para obtener cristales de zeolita. Se lavaron suficientemente los cristales de zeolita con agua destilada, se secaron a 60°C durante 12 horas, y luego se calcinaron a 550°C durante 5 horas. Se analizaron las características y la estructura cristalina del material de zeolita

65 obtenido, y los resultados de las mismas se facilitan en la tabla 2 a continuación. A partir de los resultados del análisis, se determinó que se obtuvo una zeolita que tenía una estructura cristalina de EU-2 pura notificada en

documentos y patentes convencionales y que incluía poros que tenían un diámetro (D1) de 30 a 40 Å (referirse a las figuras 1 y 2).

[Tabla 2]

Condiciones de síntesis de EU-2		Valor		
Condiciones de síntesis	Composición de mezcla de materiales de partida (basándose en moles)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (= SAR)	160	
		(Si/Al)	80,34	
		H ₂ O/SiO ₂	17,01	
		OH/SiO ₂	0,21	
		Na/SiO ₂	0,21	
		plantilla/SiO ₂	0,02	
	Temperatura de síntesis (°C)		165	
	Tiempo de síntesis (h)		48	
Producto	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (= SAR)			150
	Patrón de DRX			EU-2

5

Se sometió a intercambio iónico la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica con iones amonio (NH₄⁺) usando una disolución de nitrato de amonio 1 N. Se mezcló la zeolita EU-2 sometida a intercambio iónico con un aglutinante (pseudoboehmita) a una razón en peso de 1:1, y se impregnó una disolución acuosa de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ en la mezcla de la zeolita EU-2 y el aglutinante de manera que el contenido de la misma era del 0,6% en peso basándose en el contenido de Pt. Se secó la mezcla impregnada a 120°C durante 3 horas, y luego se calcinó a 500°C durante 3 horas para obtener un catalizador.

10

Se cargó el catalizador obtenido de esta manera en un reactor de lecho fijo que tenía un diámetro exterior de 1/2 pulgadas (1,27 cm), activado a 260°C durante 1 hora en una atmósfera de hidrógeno, y luego se llevó a cabo un experimento de reacción de hidroisomerización. En el experimento de reacción de hidroisomerización, se introdujo n-hexadecano, como materia prima, en el reactor mediante una bomba a una velocidad de flujo de 1 g/h, se ajustó la presión de la reacción de hidroisomerización a 30 atm, y se ajustó la tasa de alimentación de hidrógeno a 650 cc/h. Durante la reacción de hidroisomerización, también se cambió la razón de conversión de n-hexadecano en función de la temperatura de reacción, y se midió el rendimiento máximo del producto de hidroisomerización en función de la temperatura de reacción. Las condiciones de tratamiento con álcali, las propiedades de la zeolita EU-2 activada y el rendimiento máximo del producto de hidroisomerización se facilitan en la tabla 3 a continuación.

15

20

Ejemplo comparativo 2

25

Se llevó a cabo la síntesis hidrotérmica (antes del intercambio iónico) de la zeolita EU-2 de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Después de esto, se preparó la zeolita EU-2 activada usando una disolución acuosa de álcali de la siguiente manera.

30

Se mezcló la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica con una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,05 M, se agitó a 50°C durante 1 hora mediante un evaporador rotatorio, se lavó con agua destilada, y se secó a 60°C durante 12 horas para obtener zeolita EU-2 activada. Se sometió a intercambio iónico la zeolita EU-2 activada con iones amonio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 para preparar un catalizador. Se llevó a cabo el experimento de reacción de conversión de n-hexadecano usando el catalizador de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Las condiciones de tratamiento con álcali, las propiedades de la zeolita EU-2 activada y el rendimiento máximo del producto de hidroisomerización se facilitan en la tabla 3 a continuación.

35

Ejemplo comparativo 3

40

Se preparó zeolita EU-2 activada de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2, excepto que se cambiaron las condiciones de tratamiento con álcali. Posteriormente, se preparó un catalizador de isomerización usando la zeolita EU-2 activada, y luego se realizó una reacción de isomerización. En este caso, la concentración de la disolución de álcali usada fue de 0,3 M, y el tiempo del tratamiento con álcali fue de 1 hora.

45

Las condiciones de tratamiento con álcali, las propiedades de la zeolita EU-2 activada y el rendimiento máximo del producto de hidroisomerización se facilitan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

Clas.	Condiciones de tratamiento con álcali			Rendimiento máximo (%)	Volumen de poro (cc/g)			Área superficial específica
	Razón molar de Na ⁺ /Al ₂ O ₃	pH	ΔSAR		D1 ¹	D2 ²	D3 ³	Total (m ² /g)
Ej. comp. 1	-	-	-	84,44	0,015	0,032	0,021	220
Ej. comp. 2	0,055	12,98	5	84,52	0,060	0,052	0,039	314
Ej. comp. 3	0,33	13,49	60	83,53	0,006	0,464	0,214	263

¹: D1 (de 30 a 40 Å)
²: D2 (de 40 a 200 Å)
³: D3 (más de 200 Å)

Tal como se facilita en la tabla 3 anterior, en los ejemplos comparativos 2 y 3, el volumen de poros que corresponde al tamaño D2 (de 40 a 200 Å) se desvió del intervalo de 0,07 a 0,4 cc/g aunque se trató con álcali la zeolita EU-2. Como tal, cuando se preparó un catalizador a partir de la zeolita EU-2 activada, el rendimiento de n-hexadecano según una reacción de isomerización (ejemplo comparativo 2) fue similar al de un catalizador preparado a partir de la zeolita EU-2 del ejemplo comparativo 1, o el rendimiento de n-hexadecano según una reacción de isomerización (ejemplo comparativo 3) fue menor que el de un catalizador preparado a partir de la zeolita EU-2 del ejemplo comparativo 1.

Particularmente, cuando se trató con álcali de manera extrema la zeolita EU-2 como en el ejemplo comparativo 3, a diferencia de la zeolita EU-2 del ejemplo comparativo 1 antes del tratamiento con álcali, el volumen de poro de tamaño D1 se disminuyó de manera notable, mientras se aumentó rápidamente el volumen de poro de tamaño D2. Además, los poros de tamaño D1 formados en la zeolita EU-2 antes del tratamiento con álcali se destruyeron de manera notable, y por tanto se disminuyó el volumen de los mismos hasta 0,006 cc/g, mientras que el volumen de poros de tamaño D3 (más de 200 Å) se aumentó mucho hasta 0,214 cc/g. Por consiguiente, se determinó que el rendimiento de hidroisomerización de la zeolita EU-2 se deterioró debido a la reducción de sitios activos de la zeolita EU-2. De este modo, cuando se realiza de manera excesiva tratamiento con álcali, se eluyen átomos de silicio en el armazón de la zeolita, y por tanto se destruye la estructura de la zeolita EU-2, por lo que se requiere ajustar de manera adecuada las condiciones de tratamiento con álcali. En cambio, en el caso del ejemplo comparativo 2 en el que las condiciones del tratamiento con álcali son suaves, se determinó que estas condiciones no tenían una gran influencia sobre la mejora de la actividad de isomerización de la zeolita del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo la síntesis hidrotérmica de la zeolita EU-2 de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Después de esto, se mezcló la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M en las condiciones facilitadas en la tabla 4 a continuación, se agitó a 50°C durante 1 hora mediante un evaporador rotatorio, se lavó con agua destilada, y se secó a 60°C durante 12 horas para obtener zeolita EU-2 activada.

Se sometió a intercambio iónico la zeolita EU-2 activada con iones amonio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 para preparar un catalizador de isomerización. Se llevó a cabo el experimento de reacción de conversión de n-hexadecano usando el catalizador de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Además, se midió el rendimiento máximo de un producto de isomerización en función de la temperatura de reacción de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Las condiciones de tratamiento con álcali, las propiedades de la zeolita EU-2 activada y el rendimiento máximo de un producto de hidroisomerización se facilitan en la tabla 4 a continuación junto con los resultados del ejemplo comparativo 1.

[Tabla 4]

Clas.	Condiciones de tratamiento con álcali			Rendimiento máximo (%)	Volumen de poro (cc/g)			Área superficial específica
	Na ⁺ /Al ₂ O ₃	pH	ΔSAR		D1	D2	D3	Total (m ² /g)
Ej. comp. 1	-	-	-	84,44	0,015	0,032	0,021	220
Ej. 1	0,11	13,20	10	87,30	0,054	0,107	0,026	296

Además, en la zeolita EU-2 activada del ejemplo 1 y la zeolita EU-2 pura del ejemplo comparativo 1, las características de distribución de volumen de poro en función del tamaño de poro, los patrones de DRX y la razón de conversión de n-hexadecano en la reacción de hidroisomerización en función de la temperatura de reacción se muestran en las figuras 1 a 3.

En referencia a la tabla 4 anterior y a la figura 1, puede determinarse que los poros de tamaño D2 así como los poros de tamaño D1 se desarrollaron mediante tratamiento con álcali, y que se disminuyó rápidamente el área superficial específica de la zeolita EU-2. Además, tal como se muestra en la figura 2, el patrón de DRX de la zeolita EU-2 activada es el mismo que el de la zeolita EU-2 pura. Por tanto, puede determinarse que la estructura cristalina de la zeolita EU-2 no cambió.

A partir de los resultados de la reacción de hidroisomerización, se determina que los poros de tamaño D2, mayores que los poros de tamaño D1, se desarrollan en la zeolita EU-2 activada, y por tanto se realiza fácilmente la transferencia de masa (difusión) entre los reactantes y los sitios activos en la zeolita, de manera que se aumenta el rendimiento de n-hexadecano en el momento de la reacción de conversión de n-hexadecano. Además, tal como se muestra en la figura 3, en el caso de un catalizador que contiene zeolita EU-2 activada, se redujo la temperatura de reacción requerida para lograr el mismo rendimiento.

15 Ejemplos 2 a 5

Se preparó zeolita EU-2 activada de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se cambiaron el pH de la disolución de álcali y la razón molar de Na⁺/Al₂O₃ y similares en el procedimiento de tratamiento con álcali de la zeolita EU-2 (antes del intercambio iónico) sintetizada de manera hidrotérmica de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Además, se preparó un catalizador de isomerización usando la zeolita EU-2 activada del ejemplo 1, y se llevó a cabo el experimento de reacción de conversión de n-hexadecano. Las condiciones de tratamiento con álcali, las propiedades de zeolita EU-2 activada y el rendimiento máximo del producto de hidroisomerización se facilitan en la tabla 5 a continuación junto con los resultados del ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 1.

25

[Tabla 5]

Clas.	Condiciones de tratamiento con álcali			Rendimiento máximo (%)	Volumen de poro (cc/g)			Área superficial específica Total (m ² /g)
	Razón molar de Na ⁺ /Al ₂ O ₃	pH	ΔSAR		D1	D2	D3	
Ej. comp. 1	-	-	-	84,44	0,015	0,032	0,021	220
Ej. 1	0,11	13,20	10	87,30	0,054	0,107	0,026	296
Ej. 2	0,11	13,20	12	87,49	0,055	0,123	0,025	278
Ej. 3	0,11	13,20	13	87,27	0,028	0,173	0,026	277
Ej. 4	0,22	13,44	35	87,21	0,013	0,368	0,049	303
Ej. 5	0,22	13,44	44	87,43	0,016	0,396	0,085	313

Además, los cambios de volumen de los poros de tamaños D1 y D2 de los ejemplos comparativos 1 y 3 y los ejemplos 1 y 4 en función de las condiciones de tratamiento con álcali (razón molar de Na⁺/Al₂O₃) se muestran en la figura 4.

En referencia a la tabla 5 anterior y la figura 4, se desarrollaron poros de tamaño D2 mediante tratamiento con álcali, y también se cambió el volumen de poro en función de las condiciones del tratamiento con álcali. Particularmente, se determinó que, como la razón molar de Na⁺/Al₂O₃ y la diferencia (ΔSAR) en la razón molar de sílice-alúmina se aumentaron en las mismas condiciones de pH, se desarrollaron además poros de tamaño D2. Además, a medida que se aumentó el pH, se aumentó la diferencia (ΔSAR) en la razón molar de sílice-alúmina, y se aumentó el volumen de poros de tamaño D2. Sin embargo, cabe destacar el hecho de que el rendimiento máximo no cambió mucho cuando el volumen de poros de tamaño D2 estaba presente en el intervalo de 0,07 a 0,4 cc/g.

Al mismo tiempo, en los ejemplos 1 a 5, los resultados de las temperaturas de reacción cuando el rendimiento del producto de hidroisomerización es del 87% se facilitan en la tabla 6 a continuación.

[Tabla 6]

Clas.	Temperaturas de reacción (°C) al rendimiento máximo del 87%
Ejemplo 1	285
Ejemplo 2	280
Ejemplo 3	275
Ejemplo 4	280

Ejemplo 5	295
-----------	-----

Según la tabla 6 anterior, cuando el volumen de poros de tamaño D2 estaba a un nivel predeterminado o más, la temperatura de reacción requerida para lograr el rendimiento máximo no fue muy diferente. Sin embargo, a medida que se aumentó el grado de tratamiento con álcali, se disminuyó el volumen de poros de tamaño D2, pero, simultáneamente, también se aumentó el volumen de poros de tamaño D3 (más de 200 Å). Como resultado, puede determinarse que la temperatura requerida para una reacción de hidroisomerización se aumenta de manera gradual. Este resultado sugiere el hecho que, cuando el volumen de poros de tamaño D2 se aumenta de manera excesiva mediante tratamiento con álcali, también se aumenta el volumen de poros de tamaño D3, y, por tanto, se disminuye de manera gradual la actividad para la hidroisomerización. Por tanto, se requiere que se ajusten los tamaños D1 y D2 de poros ajustando las condiciones de tratamiento con álcali.

Ejemplo 6

Se llevó a cabo la síntesis hidrotérmica de zeolita EU-2 de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Después de esto, se mezcló la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica con una disolución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) 0,1 M en las condiciones facilitadas en la tabla 7 a continuación, se agitó a 50°C durante 1 hora mediante un evaporador rotatorio, se lavó con agua destilada, y se secó a 60°C durante 12 horas para obtener zeolita EU-2 activada.

Se sometió a intercambio iónico la zeolita EU-2 activada con iones amonio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 para preparar un catalizador de isomerización. Se llevó a cabo el experimento de reacción de conversión de n-hexadecano usando el catalizador de la misma manera que en el ejemplo 1. Además, se midió el rendimiento máximo de un producto de isomerización en función de la temperatura de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1. Las condiciones de tratamiento con álcali, las propiedades de zeolita EU-2 activada y el rendimiento máximo del producto de hidroisomerización se facilitan en la tabla 7 a continuación junto con los resultados del ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 1.

[Tabla 7]

Clas.	Condiciones de tratamiento con álcali			Rendimiento máximo (%)	Volumen de poro (cc/g)			Área superficial específica Total (m ² /g)
	Razón molar de catión/Al ₂ O ₃	pH	ΔSAR		D1	D2	D3	
Ej. comp. 1	-		-	84,44	0,015	0,032	0,021	220
Ej. 1	0,11	13,20	10	87,30	0,054	0,107	0,026	296
Ej. 6	0,11	13,20	14	87,67	0,068	0,125	0,030	308

Según la tabla 7 anterior, puede determinarse que el rendimiento máximo de un producto de hidroisomerización no se cambia mucho incluso cuando se usa K como metal alcalino en vez de Na.

Ejemplo 7

Se evaluó si el catalizador de isomerización preparado en el ejemplo 1 puede usarse para fabricar aceites base lubricantes a partir de una gama de hidrocarburos con altos puntos de ebullición mediante una prueba piloto.

Se sometió a hidroisomerización (desparafinado) una materia prima que tenía un punto de fluidez inicial de 48°C usando el catalizador de isomerización preparado en las condiciones de una presión de hidrógeno de 144 atm, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1,3 h⁻¹, una razón hidrógeno/materia prima de 505 Nm³/m³ y una temperatura de reacción de 319°C. Los resultados de la misma se facilitan en la tabla 8 a continuación.

[Tabla 8]

	Materia prima	Producto
Densidad relativa en el punto de ebullición (destilación, norma D2887)	0,8423	0,8423
10%	441,4	414,2
90%	523,0	519,0
Contenido de azufre (ppm en peso)	4,2	<1,0
Contenido de nitrógeno (ppm en peso)	2,4	<1,0
Viscosidad dinámica (a 100°C, cSt)	6,747	6,594

Índice de viscosidad	146	133
Punto de fluidez inicial (°C)	48	-15

Tal como se facilita en la tabla 8 anterior, puede determinarse que el punto de fluidez inicial de la materia prima se redujo de manera notable desde 48°C hasta -15°C después de la reacción de hidroisomerización, y, por tanto, pudo producirse un producto de aceite base lubricante (310+C) que tenía propiedades a baja temperatura mejoradas.

5 Además, puede determinarse que la tasa de reducción del rendimiento debido a una reacción de craqueo fue del 9% o menos, y, por tanto, también se mejoró la selectividad para una reacción de hidroisomerización.

Tal como se describió anteriormente, según una realización de la presente invención, en comparación con una zeolita EU-2 conocida de manera convencional (zeolita EU-2 no activada), cuando se usa la zeolita EU-2 activada de

10 la presente invención, en la que los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å se desarrollan además de los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å mientras se mantiene su estructura cristalina intrínseca y se ajusta el volumen de cada uno de los poros, como soporte de un catalizador bifuncional, existe una ventaja de mejora de la actividad de hidrocarburo en una reacción de hidroisomerización (normalmente, una reacción para convertir n-parafina en iso-parafina). Por ejemplo, la zeolita EU-2 activada de la presente invención proporciona la actividad

15 ventajosa para la reacción de hidroisomerización de fracciones hidrocarbonadas que tienen un punto de ebullición de aproximadamente 150 a 580°C (normalmente, destilados medios y fracciones hidrocarbonadas que tienen un punto de ebullición dentro del punto de ebullición del aceite base lubricante) y fracciones hidrocarbonadas de aproximadamente 15 o más átomos de carbono que tienen un punto de ebullición dentro del punto de ebullición (de

20 aproximadamente 360 a 580°C) del aceite base lubricante. Por tanto, se espera a partir de ahora la aplicación amplia de esta zeolita EU-2 activada.

REIVINDICACIONES

1. Zeolita EU-2 activada, que comprende:
 - 5 poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å mientras se mantiene la estructura cristalina de la zeolita EU-2; y poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å; en la que el volumen de los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å es de 0,01 a 0,06 cc/g, y el volumen de los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å es de 0,07 a 0,4 cc/g, en la que el área superficial específica total de la zeolita EU-2 activada es de 240 a 330 m²/g, y en la que el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de la zeolita se miden usando un medidor de BET ASAP 2020 fabricado por Micromeritics Corporation.
 - 10
 2. Zeolita EU-2 activada según la reivindicación 1, que comprende además: poros que tienen un diámetro de más de 200 Å, en la que el volumen de los poros que tienen un diámetro de más de 200 Å es de 0,1 cc/g o menos.
 - 15
 3. Zeolita EU-2 activada según la reivindicación 1, en la que la razón molar de sílice/alúmina es de 70 a 130.
 4. Método de preparación de una zeolita EU-2 activada, que comprende las etapas de:
 - 20 a) sintetizar de manera hidrotérmica una zeolita EU-2 y calcinar la zeolita EU-2;
 - b) activar la zeolita EU-2 poniendo en contacto la zeolita EU-2 con una disolución acuosa de álcali antes o después de calcinar la zeolita EU-2, en el que el álcali es Na, K o una combinación de los mismos y en el que la disolución acuosa de álcali tiene una concentración de 0,05 a 0,3 M y un pH de 13,1 a 13,45; y,
 - 25 c) sustituir el catión de álcali en la zeolita EU-2 activada con ion amonio en el que la zeolita EU-2 activada comprende:
 - 30 poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å mientras se mantiene la estructura cristalina de la zeolita EU-2, y poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å;
 - en el que el volumen de los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å es de 0,01 a 0,06 cc/g, y el volumen de los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å es de 0,07 a 0,4 cc/g,
 - 35 en el que el área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de zeolita se miden usando un medidor de BET ASAP 2020 fabricado por Micromeritics Corporation.
 - 40
 5. Método según la reivindicación 4, en el que, en la etapa b), la razón molar de catión de álcali con respecto a alúmina en la zeolita EU-2 es de 0,1 a 0,3.
 6. Método según la reivindicación 4, en el que, en la etapa b), la razón molar de sílice/alúmina en la zeolita EU-2 activada se reduce en del 6 al 59% en comparación con la zeolita EU-2 antes de la etapa b).
 - 45
 7. Método según la reivindicación 4, en el que, en la etapa a), la razón molar de sílice/alúmina en la EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica es de 80 a 300.
 8. Método según la reivindicación 4, en el que, en la etapa a), el volumen de los poros que tienen un diámetro de 30 a 40 Å en la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica es de 0,01 a 0,05 cc/g, y el volumen de los poros que tienen un diámetro de 40 a 200 Å en la misma es de 0,05 cc/g o menos.
 - 50
 9. Método según la reivindicación 4, en el que, en la etapa a), el área superficial específica total de la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica es de 210 a 250 m²/g.
 - 55
 10. Catalizador de hidroisomerización, que comprende:
 - la zeolita EU-2 activada según la reivindicación 1, y
 - 60 al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII;
 - en el que el al menos un metal está incluido en la zeolita EU-2 activada en una cantidad del 0,05 al 5% en peso basándose en el peso total del catalizador.
 - 65
 11. Catalizador de hidroisomerización según la reivindicación 10, que comprende además: un aglutinante compuesto de arcilla, óxido inorgánico o una combinación de los mismos, en el que la razón en peso de la zeolita EU-2 activada : el aglutinante es de 90:10 a 30:70.

- 5
12. Catalizador de hidroisomerización según la reivindicación 11, en el que el aglutinante de óxido inorgánico está seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, titania, magnesia, germania, toria, boria, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zircona, sílice-toria y sílice-titania.
- 10
13. Método de hidroisomerización, que comprende la etapa de: someter a hidroisomerización una fracción hidrocarbonada como materia prima en presencia del catalizador según la reivindicación 10, en las condiciones de una temperatura de 200 a 500°C, una presión de hidrógeno de 1 a 200 atm, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 0,1 a 10 h⁻¹ y una razón hidrógeno/materia prima de 45 a 1780 Nm³/m³.
- 15
14. Método de hidroisomerización según la reivindicación 13, en el que la materia prima es una fracción hidrocarbonada que tiene un punto de ebullición de 150 a 580°C.
- 20
15. Método de hidroisomerización según la reivindicación 13, en el que la materia prima contiene n-parafina en una cantidad del 15% en peso.
16. Método de hidroisomerización según la reivindicación 14, en el que el número de carbonos de hidrocarburos en la materia prima es de 15 o más.

FIG. 1

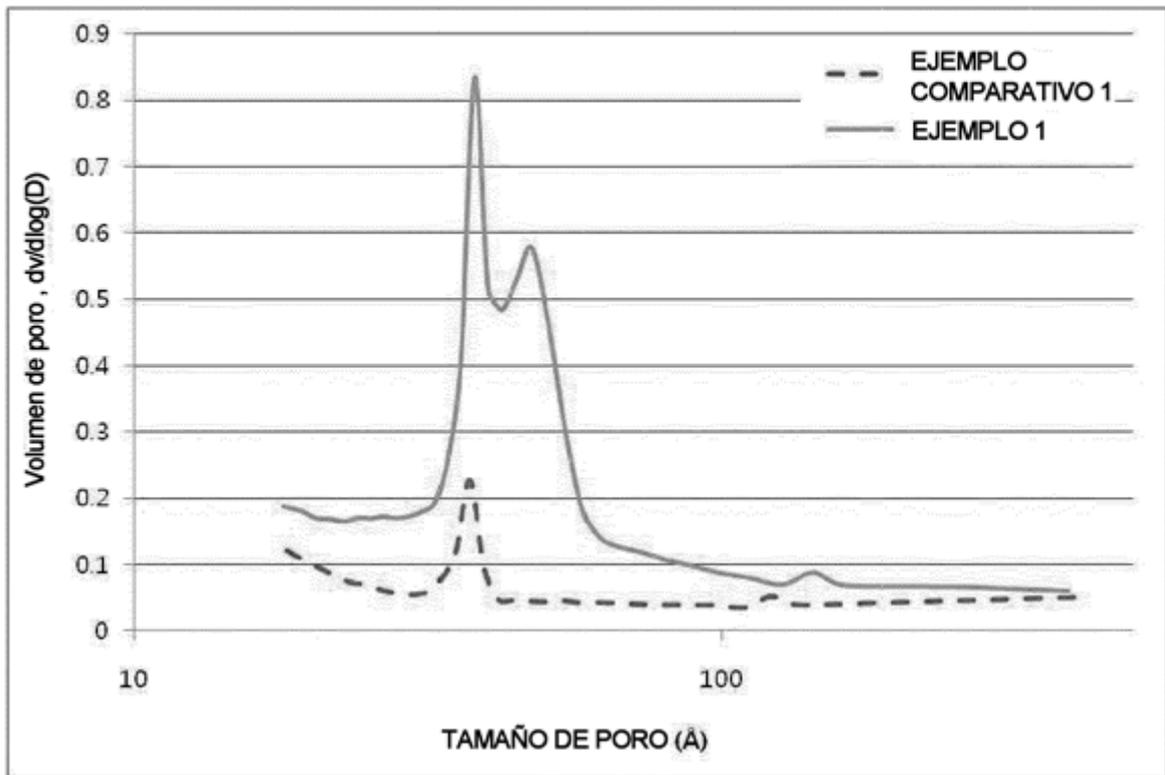


FIG. 2

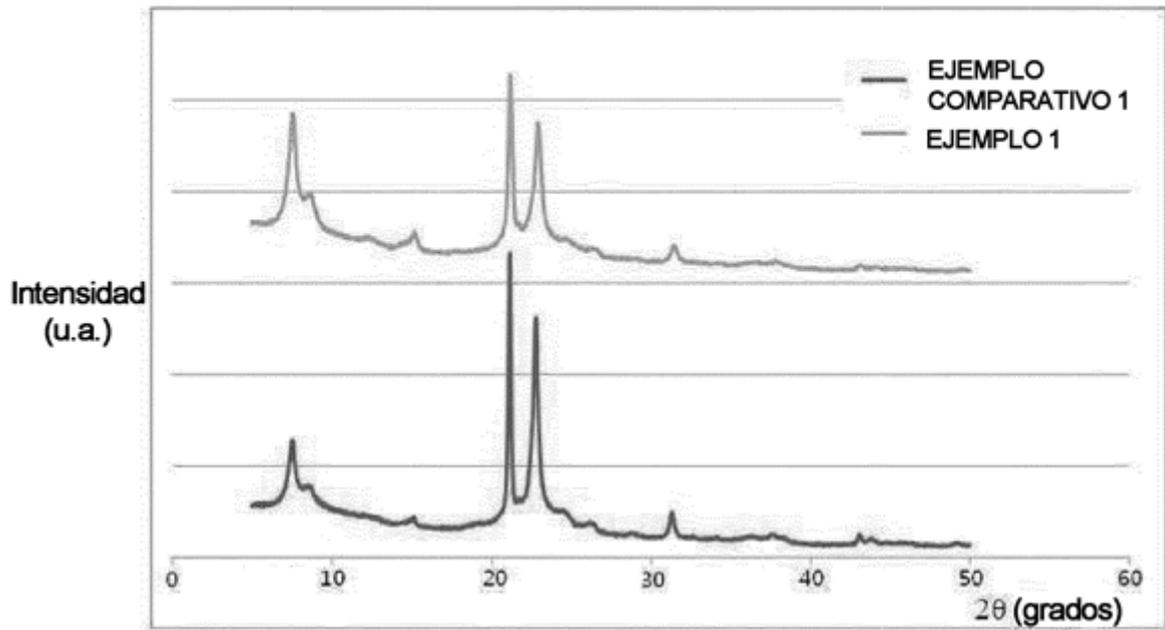


FIG. 3

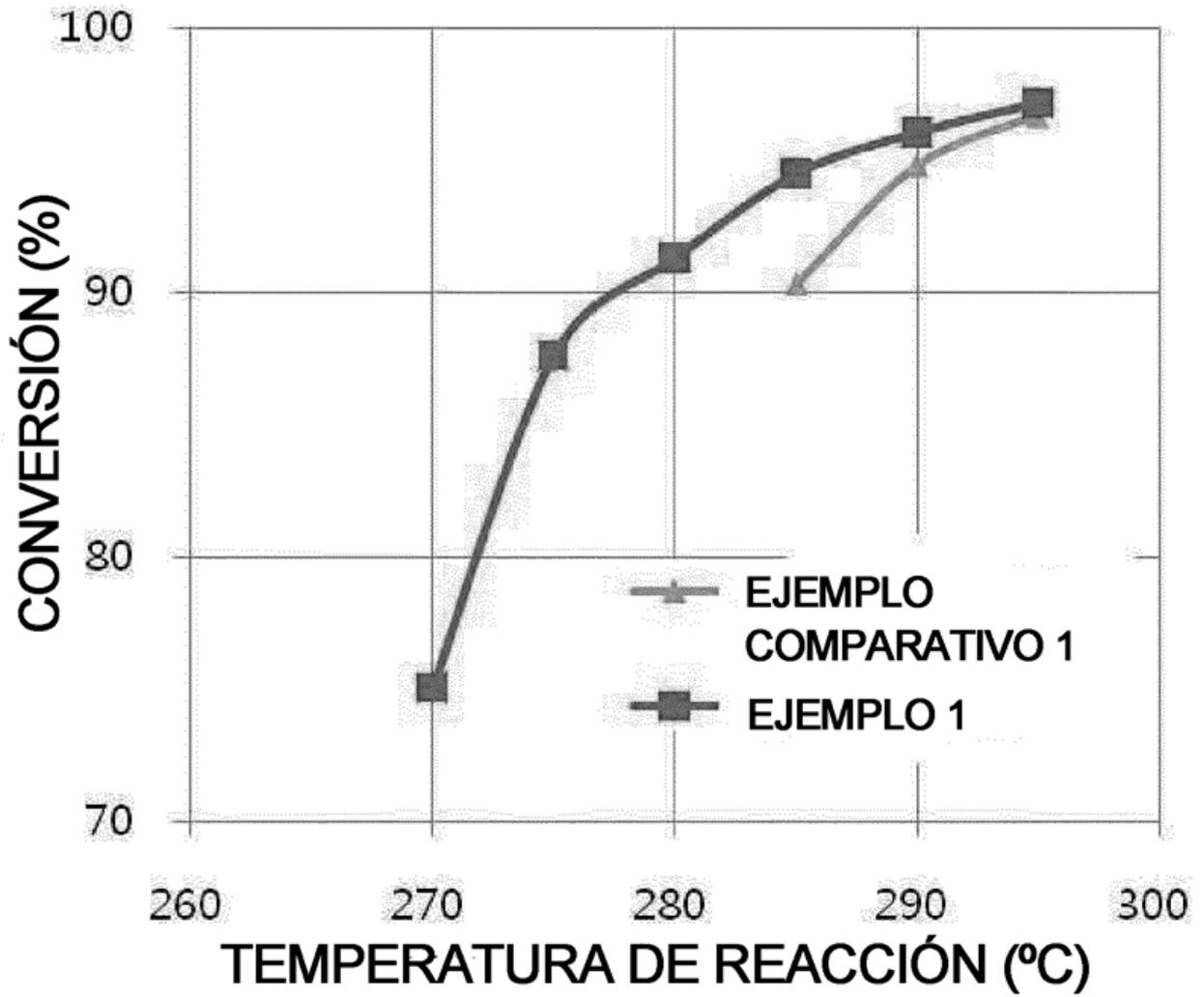


FIG. 4

