

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 388**

51 Int. Cl.:

B01J 29/72	(2006.01) C10G 45/62	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01) C10G 45/64	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01) C10G 47/16	(2006.01)
B01J 29/74	(2006.01)	
B01J 35/00	(2006.01)	
B01J 35/10	(2006.01)	
C10G 49/08	(2006.01)	
C01B 39/48	(2006.01)	
C07C 5/27	(2006.01)	
C07C 9/22	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2011 PCT/KR2011/002054**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129534**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2011 E 11769000 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2559483**

54 Título: **Catalizador para un procedimiento de desparafinado por hidrogenación y método para fabricar el mismo**

30 Prioridad:
14.04.2010 KR 20100034451

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2021

73 Titular/es:
**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:
**KIM, TAE JIN;
LEE, SEUNG WOO;
LEE, YOON KYUNG;
OH, SEUNG HOON y
CHOI, JAE SUK**

74 Agente/Representante:
LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 813 388 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

Catalizador para un procedimiento de desparafinado por hidrogenación y método para fabricar el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un catalizador bifuncional que contiene metal para un procedimiento de hidrodeshidrogenación y a un método de fabricación del mismo, y, más particularmente, a un catalizador para un procedimiento de hidrodeshidrogenación, que se caracteriza porque se usa zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla, como soporte de catalizador que tiene un sitio ácido, y a un método de fabricación del mismo.

Antecedentes de la técnica

Recientemente, la reacción de hidroisomerización de una parafina lineal de cadena larga ha desempeñado un papel importante en un procedimiento de refinación de petróleo. La parafina lineal de cadena larga debe convertirse en iso-parafina mediante una reacción de hidroisomerización con el fin de mejorar las propiedades de flujo en frío a una baja temperatura y aumentar el índice de octano. En particular, últimamente, la calidad de una materia prima se ha deteriorado debido a un aumento en los precios del petróleo, mientras que se han requerido productos lubricantes y combustibles de mayor calidad debido a los avances de las tecnologías de motores de automóviles.

Según un ejemplo de la reacción de isomerización usada en un procedimiento de refinación de petróleo, puede aplicarse un hidrocarburo isomerizado C4 a C7 a un procedimiento de fabricación de gasolina que tiene un alto índice de octano. La reacción de isomerización de un hidrocarburo C7 a C15 puede usarse prácticamente para fabricar gasóleo de alto rendimiento que tiene un alto índice de cetano y propiedades de flujo en frío a baja temperatura mejoradas. Además, la reacción de isomerización de una parafina lineal C15 o más se pone en uso práctico en el procedimiento de producción de un lubricante de alto rendimiento que tiene un alto índice de viscosidad. Particularmente, dado que un lubricante o aceite de inyección usado comúnmente necesita un punto de fluidez y un punto de fusión bajos, se requiere una tecnología para convertir componentes de ceras mediante una reacción de isomerización con el fin de producir un lubricante o aceite de inyección de alta calidad. Las parafinas lineales de alto punto de ebullición y alto peso molecular que sirven para aumentar el punto de fluidez coagulan para formar una cera, y esta cera debe retirarse para mejorar las propiedades de flujo en frío de las alimentaciones de hidrocarburos. Por tanto, esta reacción de hidroisomerización para retirar la cera se denomina "desparafinado". En el procedimiento de desparafinado, una reacción de hidroisomerización se acompaña por una reacción de hidrocraqueo. El término "hidroisomerización" se usa cuando la hidroisomerización predomina sobre el hidrocraqueo, mientras que el término "hidrocraqueo" se usa cuando el hidrocraqueo predomina sobre la hidroisomerización. En este caso, con el fin de maximizar el rendimiento de un producto, es ventajoso que una parafina lineal se convierta mediante hidroisomerización, no mediante hidrocraqueo.

Se notifica que una reacción de hidroisomerización se lleva a cabo generalmente con un catalizador bifuncional. Un catalizador bifuncional se compone de dos tipos de composiciones activas de un sitio de metal para la hidrogenación y deshidrogenación y un soporte ácido para la isomerización del esqueleto que generan iones carbenio. Por tanto, un catalizador de este tipo se denomina catalizador bifuncional. La composición de metal usada en el catalizador bifuncional puede ser al menos una seleccionada de metales del grupo VI y metales del grupo VIII. Particularmente, metales preciosos que tienen una alta actividad de hidrogenación y deshidrogenación, tales como platino (Pt), paladio (Pd) y similares, pueden usarse principalmente como la composición de metal. El soporte usado en el catalizador bifuncional puede seleccionarse de diversos materiales que tienen un sitio ácido, tales como sílice-alúmina, arcilla, zeolita y similares. Particularmente, puede usarse ventajosamente zeolita como catalizador de isomerización porque es estructuralmente estable incluso en una condición de reacción rigurosa, tiene una gran área superficial e incluye varios sitios ácidos.

Con el fin de producir un catalizador bifuncional para optimizar la isomerización y controlar el craqueo, se han dado a conocer muchas investigaciones y patentes para mejorar el rendimiento de un catalizador de desparafinado que usa un material de zeolita que tiene una excelente selectividad de forma. Particularmente, se notificó que, entre los diversos tipos de materiales de zeolita, cada uno de los materiales de zeolita (ZSM-22, ZSM-23, EU-2, ZSM-48 y similares) que tienen una estructura de poros unidimensional se usan como soporte de un catalizador que tiene una alta selectividad para la isomerización. Además, en el documento US 7.482.300 se da a conocer que puede mejorarse la selectividad de ZSM-48 para la isomerización cuando la pureza de la estructura cristalina de ZSM-48 se vuelve alta.

El documento EP 1 204 723 se refiere a un procedimiento para preparar un aceite de base lubricante a partir de ceras sintéticas en una etapa de hidroconversión usando una composición de catalizador que comprende al menos un componente de hidrogenación, cristallitos de zeolita de aluminosilicato desaluminados del tipo MTW y un material aglutinante de óxido refractario de baja acidez que está esencialmente libre de alúmina.

El documento US 7 482 300 se refiere a zeolitas ZSM-48 de alta pureza y de alta actividad que están libres de cristales de siembra distintos de ZSM-48 y libres de ZSM-50.

Divulgación**Problema técnico**

5 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado, que tiene una alta selectividad para una reacción de isomerización, en comparación con catalizadores convencionales, y un método de fabricación del catalizador.

10 Solución técnica

Con el fin de lograr el objeto anterior, un aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación de un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado, que incluye las etapas de: (a) preparar un soporte de zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que un índice de transición de fase (T) de la misma es de $50 \leq T < 100$; (b) cargar metal sobre el soporte de zeolita EU-2 para la hidrogenación, incluyendo la composición de metal al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII; y (c) secar y calcinar el soporte de zeolita EU-2 cargado con la composición de metal, en el que <fórmula 1> $T = (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 sintetizada}) / (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de muestra de referencia de EU-2 pura}) \times 100$ (en este caso, la tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 se mide bajo la condición de que la muestra se calienta desde 120°C hasta 550°C a una tasa de calentamiento de 2°C/min y luego se mantiene a 550°C durante 2 horas), en el que la etapa (a) comprende las etapas de: (i) mezclar un material de plantilla con una disolución acuosa alcalina que incluye una materia prima de sílice y una materia prima de alúmina; (ii) hacer reaccionar la mezcla a una temperatura de 50 ~ 250°C para obtener una zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que el índice de transición de fase (T) de la misma sea de $50 \leq T < 100$; y (iii) lavar y secar la zeolita EU-2,

en el que la muestra de referencia de EU-2 pura se sintetiza durante 48 horas en las mismas condiciones que el soporte de zeolita EU-2.

30 Preferiblemente, el índice de transición de fase (T) del soporte de zeolita EU-2 es de $60 \leq T < 98$.

La presente invención también proporciona el método definido anteriormente, en el que el material de plantilla es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alquilaminas, compuestos de tetrametilamonio y compuestos de amonio dicuaternario.

35 La presente invención proporciona además el método definido anteriormente, en el que la etapa (b) comprende además la etapa de añadir al menos un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo I y metales del grupo II.

40 Preferiblemente, cada uno de los metales del grupo I y metales del grupo II se selecciona de sodio, magnesio y calcio.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado, que incluye: un soporte de zeolita EU-2 que tiene un sitio ácido, siendo el índice de transición de fase (T) de la misma, representado por la fórmula 1 anterior, de $50 \leq T < 100$, y siendo la razón molar de sílice y alúmina de la misma de 20 a 200; y una composición de metal para la hidrogenación cargada en el soporte de zeolita EU-2, incluyendo el metal al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII,

50 en el que <fórmula 1> $T = (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 sintetizada}) / (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de muestra de referencia de EU-2 pura}) \times 100$ (en este caso, la tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 se mide bajo la condición de que la muestra se calienta desde 120°C hasta 550°C a una tasa de calentamiento de 2°C/min y luego se mantiene a 550°C durante 2 horas),

55 en el que la muestra de referencia de EU-2 pura se sintetiza durante 48 horas en las mismas condiciones que el soporte de zeolita EU-2.

Preferiblemente, el índice de transición de fase (T) del soporte de zeolita EU-2 es de $60 \leq T < 98$.

En otra realización preferible, la composición de metal es paladio o platino.

60 La presente invención también proporciona el catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado tal como se definió anteriormente, que comprende además al menos un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo I y metales del grupo II.

65 Preferiblemente, cada uno de los metales del grupo I y metales del grupo II se selecciona de sodio, magnesio y calcio.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de hidrodesparafinado de una materia prima de hidrocarburo, en el que la materia prima de hidrocarburo se somete a hidrodesparafinado en presencia del catalizador definido anteriormente en las condiciones de reacción de una temperatura de 250 ~ 420°C, una presión parcial de hidrógeno de 1 ~ 200 atm, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 ~ 10 h⁻¹ y una tasa de tratamiento con hidrógeno de 45 ~ 1780 m³/m³.

Efectos ventajosos

El catalizador bifuncional según la presente invención, en el que se usa zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla, como soporte, muestra una selectividad para la isomerización mejorada en comparación con zeolita convencional (ZSM-48, EU-2), y muestra un excelente rendimiento incluso en el procedimiento de hidrodesparafinado. Por tanto, el catalizador bifuncional puede usarse como catalizador para un procedimiento de desparafinado para producir un aceite de base lubricante. Además, el catalizador bifuncional puede aplicarse a un catalizador para la fabricación de gasolina que tiene un alto índice de octano usando una reacción de isomerización de conversión de parafina lineal en iso-parafina usando el catalizador bifuncional, y puede aplicarse a un catalizador para mejorar las propiedades de flujo en frío del gasóleo.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista que muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de un material de zeolita EU-2 pura sintetizada de manera hidrotérmica y un material de zeolita EU-2 que ha experimentado una transición de fase con el paso del tiempo de síntesis.

La figura 2 es una vista que muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de un material de zeolita EU-2 pura sintetizada de manera hidrotérmica y un material de zeolita EU-2 que ha experimentado una transición de fase con el paso del tiempo de síntesis.

La figura 3 es un gráfico que muestra la función del rendimiento de iso-C16 con respecto a la razón de conversión de n-C16.

La figura 4 es un gráfico que muestra la relación de un rendimiento de isomerización con respecto a un índice de transición de fase según una realización de la presente invención.

Mejor modo

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la presente invención se entenderán con mayor claridad a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos y, por tanto, la idea técnica de la presente invención se realizará por los expertos en la técnica. Además, en la descripción de la presente invención, cuando se determina que la descripción detallada de la técnica relacionada ofuscaría la esencia de la presente invención, se omitirá la descripción de la misma.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente invención.

La presente invención proporciona un método de uso de zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla, como soporte de un catalizador de desparafinado que tiene una alta selectividad para una reacción de isomerización. La mayoría de los catalizadores de isomerización convencionales han usado zeolita pura, tal como ZSM-48, EU-2 o similares. Sin embargo, en la presente invención, se encontró que la eficiencia de una reacción de isomerización puede mejorarse más según el grado de transición de fase de la zeolita. Por tanto, la presente invención puede proporcionar un material de catalizador que puede optimizarse como soporte de un catalizador de isomerización controlando el grado de transición de fase de la zeolita.

El catalizador según la presente invención se caracteriza porque se carga una zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que su índice de transición de fase (T) es de 50 ~ 100 basándose en el índice de transición de fase de EU-2 de referencia propuesto por los presentes investigadores, con una composición de metal para la hidrogenación.

Generalmente, un material de zeolita se prepara mezclando un material de plantilla orgánico con una disolución acuosa alcalina que contiene una materia prima de sílice, una materia prima de alúmina y similares, y luego sintetizando la mezcla de manera hidrotérmica usando un reactor discontinuo, tal como un autoclave o similares. En este caso, las características tales como estructura, pureza, tamaño de cristal y similares del material de zeolita dependen de varias variables, tales como la concentración relativa entre materias primas tales como sílice, alúmina, metales alcalinos o alcalinotérreos, agua y similares, de si se lleva a cabo envejecimiento antes de la síntesis hidrotérmica, la temperatura de la síntesis hidrotérmica, el tiempo de la síntesis hidrotérmica, de si se lleva a cabo agitación durante la síntesis hidrotérmica, y similares. Particularmente, en el procedimiento de síntesis hidrotérmica

de zeolita, puede obtenerse zeolita pura que tiene una alta cristalinidad sólo cuando pasa una cantidad predeterminada de tiempo. Sin embargo, cuando la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo de manera continua incluso después de crear la zeolita pura, la zeolita pura se transforma de manera gradual en una fase más estable con el paso del tiempo.

5 La zeolita EU-2, que es un tipo de zeolita usada en un catalizador de desparafinado, puede convertirse en zeolita EU-2 pura que tiene una alta cristalinidad después de una cantidad predeterminada de tiempo cuando se controlan las condiciones de la síntesis hidrotérmica, pero se transforma de manera gradual en una fase estable cuando se lleva a cabo de manera continua la síntesis hidrotérmica. La fase que se produce de este modo puede ser
10 cristobalita, cuarzo o similares. En este caso, pueden producirse dos o más fases o sólo una fase según la composición de materias primas y el tiempo de síntesis.

Los presentes investigadores encontraron que, cuando se sintetizaron zeolitas EU-2, cuyos grados de transición de fase son diferentes entre sí, controlando el tiempo de la síntesis hidrotérmica en las mismas condiciones de síntesis,
15 se fabricaron catalizadores de desparafinado usando estas zeolitas EU-2, y luego se compararon entre sí los rendimientos de la isomerización de los mismos, el rendimiento de la isomerización de la zeolita EU-2 que ha experimentado una transición de fase, tal como cristobalita, cuarzo o similares, era excelente en comparación con el de la zeolita EU-2 pura. Además, los presentes investigadores encontraron que, incluso cuando se sintetizaron zeolitas EU-2 cambiando la condición de síntesis, tal como la razón de sílice y aluminio o similares, el rendimiento de
20 la isomerización de la zeolita EU-2 que ha experimentado una transición de fase era excelente en comparación con el de la zeolita EU-2 pura. La presente invención se basa en estos hallazgos.

La pureza del propio material de zeolita y si existe el material creado por la transición de fase del material de zeolita se evalúan mediante análisis por difracción de rayos X (XRD). En este caso, pueden compararse las cantidades
25 relativas de materiales creados comparando entre sí los picos de XRD característicos de los materiales. El análisis de XRD se usa de manera útil para captar el grado de transición de fase de la zeolita EU-2 porque pueden observarse los picos de XRD de la cristobalita, el cuarzo o similares además de los picos de XRD de la zeolita EU-2.

La figura 1 muestra los picos de XRD de la zeolita EU-2 obtenida según la siguiente condición de síntesis de zeolita del ejemplo 1. En la figura 1, los picos de XRD (2 θ) de la zeolita EU-2 aparecen a 21,0° y 23,0°, el pico de XRD de la cristobalita aparece a 22,0° y el pico de XRD del cuarzo aparece a 26,5°. Por tanto, puede deducirse a partir de la
30 figura 1 que la zeolita EU-2 que tiene una alta pureza cristalina ha experimentado una transición de fase para dar cristobalita y cuarzo con el paso del tiempo de síntesis, y que el cuarzo se desarrolla altamente cuando el tiempo de síntesis aumenta adicionalmente.

La figura 2 muestra los picos de XRD de la zeolita EU-2 obtenida según la siguiente condición de síntesis de zeolita del ejemplo 4. A partir de la figura 2, de manera similar a la figura 1, puede deducirse que la zeolita EU-2 pura se convierte en diferentes fases con el aumento del tiempo de síntesis. Sin embargo, a partir de la figura 2, de manera diferente de la figura 1, puede deducirse que no se observa la transición de fase de la zeolita EU-2 para dar
40 cristobalita, y la transición de fase de la zeolita EU-2 para dar cuarzo tiene lugar rápidamente desde el inicio. Por tanto, puede deducirse que la tendencia y la velocidad de transición de fase pueden cambiarse algo dependiendo del cambio de las condiciones de síntesis.

Los presentes investigadores han intentado expresar numéricamente el grado de transición de fase de la zeolita EU-2 y compararlos. Sin embargo, fue difícil determinar el grado de transición de fase de la misma porque el grado de transición de fase de un material modificado no pudo distinguirse fácilmente mediante los picos de XRD cuando el contenido del mismo es bajo, y porque la sensibilidad de los materiales a la XRD es diferente con respecto a cada material. Por tanto, los presentes investigadores usaron análisis termogravimétrico (TGA) como método de determinación del grado de transición de fase de la zeolita EU-2 en combinación con análisis de XRD. Dado que la EU-2 antes de la calcinación después de la reacción hidrotérmica (denominada a continuación en el presente documento "EU-2 sintetizada") incluye un material de plantilla orgánico, cuando se calienta hasta una alta temperatura usando TGA, el material de plantilla orgánico se descompone y se retira, reduciendo de ese modo el peso de la EU-2 sintetizada. Generalmente, en el análisis de TGA de la zeolita antes de la calcinación, se reduce en gran medida el peso de los cristales de zeolita que incluyen una gran cantidad de un material de plantilla, y se reduce ligeramente el peso de los cristales de zeolita que incluyen una pequeña cantidad de un material de plantilla. Mientras tanto, se encontró que el grado de transición de fase de EU-2 puede cuantificarse mediante análisis de TGA a medida que tiene lugar la transición de fase de EU-2. Es decir, se obtuvo una muestra sintetizando zeolita EU-2 pura que tenía una alta pureza de cristal durante 48 horas (2 días) y se captó la reducción relativa de peso de la muestra, evaluando cuantitativamente de ese modo el grado de transición de fase de la zeolita EU-2. Basándose en la evaluación del mismo, el índice de transición de fase de la EU-2 se define de la siguiente manera.
60

Índice de transición de fase de la EU-2 (abreviado, "T")¹ = (tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 sintetizada²)/(tasa de reducción de peso mediante TGA de muestra de referencia de EU-2 pura³) x 100

65 1) Índice que representa el grado de transición de fase de una muestra de EU-2 sintetizada según el cambio del tiempo de síntesis en una condición de síntesis de EU-2 predeterminada.

2) Condición de análisis de TGA: tasa de reducción de peso mediante TGA de una muestra de EU-2 sintetizada, que se mide bajo la condición de que la muestra se calienta desde 120°C hasta 550°C a una tasa de calentamiento de 2°C/min y luego se mantiene a 550°C durante 2 horas.

3) Tasa de reducción de peso mediante TGA de una muestra de EU-2 pura sintetizada durante 48 horas, que se mide de la misma manera que 2) en una condición de síntesis predeterminada.

Dicho de otro modo, se encontró que, como resultado del análisis de TGA de zeolitas EU-2 sintetizadas bajo la condición de que el tiempo de síntesis sea diferente, la tasa de reducción de peso mediante TGA de las mismas disminuye cuando tiene lugar la transición de fase de la zeolita EU-2, es decir, cuando aumenta el tiempo de síntesis de las mismas. Los resultados de la tasa de reducción de peso mediante TGA de la zeolita EU-2 obtenida según el tiempo de síntesis en la misma condición de síntesis se muestran en la tabla 1 a continuación. A partir de las figuras 1 y 2, puede deducirse que el grado de transición de fase de la zeolita EU-2, observado mediante el pico de XRD, corresponde al grado de la tasa de reducción de peso mediante TGA de la misma.

[Tabla 1]

Tiempo de síntesis (días)	Condición de síntesis de la figura 1		Condición de síntesis de la figura 2	
	Tasa de reducción de peso mediante TGA (%)	Índice de transición de fase (T) de EU-2	Tasa de reducción de peso mediante TGA (%)	Índice de transición de fase (T) de EU-2
2	8,6	100,0	8,6	100,0
4	8,0	93,0	8,5	98,8
6	7,2	83,7	7,8	90,7
8	5,2	60,5	4,8	55,8
21	4,1	47,7		

Por tanto, a partir del hecho de que la tasa de reducción de peso mediante TGA de la zeolita EU-2 disminuye según el grado de transición de fase de la misma, el grado de transición de fase de la zeolita EU-2 puede evaluarse cuantitativamente a partir de la tasa de reducción de peso mediante TGA relativa de la zeolita EU-2 basándose en la muestra de EU-2 que tiene la mayor pureza de cristal y, por tanto, el índice de transición de fase de la EU-2 se define como anteriormente. Mientras tanto, debe advertirse que los índices de transición de fase no coinciden de manera absoluta entre sí porque cambian según la condición de síntesis a pesar de que disminuyen en proporción con el tiempo de síntesis.

Por consiguiente, el método de fabricación de un catalizador para un catalizador de isomerización incluye las etapas de: mezclar un material de plantilla con una disolución acuosa alcalina que incluye una materia prima de sílice y una materia prima de alúmina; y sintetizar de manera hidrotérmica la mezcla a una temperatura de reacción de 50°C o más, preferiblemente 50 ~ 250°C y más preferiblemente 100 ~ 200°C para obtener una zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que el índice de transición de fase (T) de la misma sea de $50 \leq T < 100$.

El material de plantilla puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, tales como alquilaminas, compuestos de tetrametilamonio y compuestos de amonio dicuaternario. La materia prima de sílice puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en sol de sílice, sílice pirógena, Aerosil y tetraortosilicato. Además, el material de sílice puede ser un sol de sílice, tal como Ludox HS-40 o Ludox AS-30. La materia prima de alúmina puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en aluminato de sodio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, $AlCl_3$, $Al(OH)_3$ y $Al(OCH_3)_3$.

La síntesis hidrotérmica puede realizarse en estado alcalino de pH de 9 o más, preferiblemente pH de 12 o más. El tiempo necesario para llevar a cabo la síntesis hidrotérmica está relacionado con las condiciones de agitación y temperatura de la reacción. Preferiblemente, el tiempo de la síntesis hidrotérmica puede ser de 1 hora o más. El tiempo de síntesis puede controlarse según el índice de transición de fase de la zeolita EU-2 obtenida.

El índice de transición de fase (T) de la zeolita EU-2 puede ser zeolita EU-2, $50 \leq T < 100$, preferiblemente $60 \leq T < 100$ y más preferiblemente $60 \leq T \leq 98$, tal como se muestra en la figura 4. Cuando el índice de transición de fase (T) de la misma es de menos de 50 o de más de 100, una impureza tal como cristobalita o cuarzo no se incluye en la zeolita EU-2 hasta tal grado que no influye en la mejora de la eficiencia de la isomerización, o se incluye de manera excesiva en la zeolita EU-2 hasta tal grado que disminuye la eficiencia de la isomerización.

En una realización de la presente invención, el método de fabricación de un catalizador para un catalizador de isomerización puede incluir además la etapa de lavar y secar la zeolita EU-2 con transición de fase controlada.

Con el fin de proporcionar una propiedad de ácido al soporte de zeolita EU-2 con transición de fase controlada, el soporte de zeolita EU-2 con transición de fase controlada puede calcinarse a una temperatura de 500°C o más y luego someterse a intercambio iónico con cationes tales como NH_4^+ o similares.

5 La razón molar de sílice y alúmina en el soporte de zeolita EU-2 con transición de fase controlada puede ser de 1 ~ 500, preferiblemente 20 ~ 200. El área superficial de BET del soporte de zeolita EU-2 con transición de fase controlada puede ser de 100 m²/g o más.

10 El método de fabricación de un catalizador para un catalizador de isomerización puede incluir además las etapas de cargar una composición activa de metal sobre el soporte de zeolita EU-2 sintetizada para la hidrogenación, y secar y calcinar el producto resultante. El catalizador fabricado usando este método es un catalizador para una reacción de hidroisomerización, en la que se carga un soporte de zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que su índice de transición de fase (T) sea de 50 ~ 100 basándose en el índice de transición de fase de EU-2 de referencia propuesto por los presentes investigadores, con una composición de metal para la hidrogenación. El catalizador bifuncional según la presente invención se usa como catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado.

20 En el catalizador bifuncional según la presente invención, puede usarse un soporte de zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla, como soporte de catalizador que tiene un sitio ácido, y puede usarse un óxido, tal como alúmina, sílice o similares, como aglutinante. El metal para la hidrogenación puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII. Preferiblemente, el metal para la hidrogenación puede ser un metal precioso, tal como platino o paladio.

25 Con el fin de fabricar el catalizador para una reacción de isomerización, puede cargarse el soporte de zeolita EU-2 sometida a intercambio iónico, cuya transición de fase se controla, con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII y, preferiblemente, puede cargarse con un metal precioso, tal como platino o paladio. El método de carga de un metal sobre un soporte de zeolita EU-2 puede llevarse a cabo usando impregnación, intercambio iónico o similares.

30 En este caso, con el fin de mejorar la selectividad del catalizador para una reacción de isomerización, puede añadirse como cocatalizador al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo I y metales del grupo II. Los ejemplos de los metales del grupo I y metales del grupo II pueden incluir sodio, magnesio y calcio.

35 Posteriormente, se le da forma al soporte de zeolita EU-2 cargado con el metal, se seca y luego se calcina para fabricar el catalizador de la presente invención. En este caso, la calcinación del soporte de zeolita EU-2 se lleva a cabo generalmente a 350 ~ 600°C durante 1 ~ 24 horas.

40 Mientras tanto, con el fin de activar y pretratar el catalizador, pueden requerirse secado, reducción, presulfuración o similares y, si es necesario, pueden omitirse o cambiarse.

45 El catalizador fabricado usando este método puede usarse como catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado en las condiciones de reacción de una temperatura de 250 ~ 420°C, una presión parcial de hidrógeno de 1 ~ 200 atm, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 ~ 10 h⁻¹ y una tasa de tratamiento con hidrógeno de 45 ~ 1780 m³/m³ (250 ~ 10,000 scf/B).

Modo para la invención

50 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a estos ejemplos. El método de síntesis general de la zeolita EU-2, usada en la presente invención, puede referirse al método dado a conocer en el documento US 4.741.891.

<Ejemplo 1>

55 Se disolvieron 9,8 g de cloruro de hexametonio como material de plantilla, 2,8 g de aluminato de sodio como materia prima de alúmina, 203,6 g de Ludox-HS40 como materia prima de sílice y 10,4 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 292 g de agua DI para formar una disolución mixta. Posteriormente, se colocó la disolución mixta en un reactor hidrotérmico recubierto con teflón y luego se hizo reaccionar a 165°C durante 2 días (48 horas) para obtener un material de zeolita. Posteriormente, se lavó suficientemente el material de zeolita con agua destilada, se secó a 60°C durante 12 horas y luego se calcinó a 550°C durante 5 horas. En este caso, el material de zeolita obtenido de este modo es una zeolita que tiene sólo una estructura de cristal de EU-2 pura, que se dio a conocer en el documento de patente.

65 Se sometió a intercambio iónico la zeolita EU-2 sintetizada de manera hidrotérmica con NH_4^+ usando una disolución acuosa de nitrato de amonio 1 N. Se mezcló la zeolita EU-2 sometida a intercambio iónico con pseudoboehmita

como aglutinante a una razón de mezclado de 1:1. A continuación, se impregnó la mezcla de la zeolita EU-2 y el aglutinante con una disolución acuosa de H_2PtCl_6 de tal manera que la cantidad de la zeolita EU-2 era del 0,6% en peso basándose en el contenido de Pt. Se secó la zeolita EU-2 impregnada a 120°C durante 3 horas y luego se calcinó a 500°C durante 3 horas para fabricar un catalizador para una reacción de isomerización.

5 Se fabricó otro catalizador de la misma manera que la anterior, excepto que el tiempo de la reacción de síntesis se cambió a 4 días (96 horas). En este caso, como resultado del análisis de XRD del material obtenido en este procedimiento, el material era un metal que incluía EU-2 y cristobalita.

10 Los patrones de XRD del material obtenido se muestran en el tiempo de la reacción de síntesis (2 días, 4 días) de la figura 1. Cuando el tiempo de la reacción de síntesis era de 2 días, puede observarse que el material es zeolita EU-2 pura que tiene un pico específico. Cuando el tiempo de la reacción de síntesis era de 4 días, puede observarse que el cristal de zeolita EU-2 experimenta una transformación de fase, observándose de ese modo los picos específicos de cristobalita y cuarzo.

15 Se llevó a cabo la prueba de reacción de n-hexadecano usando dos tipos del catalizador obtenido para una reacción de hidroisomerización.

20 La prueba comenzó después de llenar un reactor de lecho fijo que tenía un diámetro exterior de media pulgada con el catalizador obtenido para una reacción de isomerización y luego activar el catalizador a 260°C durante 1 hora o más. En la prueba, se introdujo n-hexadecano en el reactor a una tasa de alimentación de 1 g/h usando una bomba, la presión de reacción era de 30 atm, y se introdujo hidrógeno en el reactor a una velocidad de flujo de 650 cc/h. En este caso, puede controlarse la razón de conversión de n-hexadecano controlando la temperatura de reacción, y tanto la selectividad del catalizador para una reacción de craqueo como la selectividad del catalizador para una
25 reacción de isomerización se cambiaron según el cambio en la razón de conversión de n-hexadecano. En la prueba, la razón de conversión de n-hexadecano se cambió según el cambio de la temperatura de reacción, y la selectividad del catalizador para una reacción de craqueo y la selectividad del catalizador para una reacción de isomerización bajo la misma razón de conversión fueron diferentes según el cambio del catalizador, de modo que los rendimientos de iso-hexadecano, obtenidos mediante análisis de CG, fueron diferentes para diferentes catalizadores. Cuando la
30 concentración de iso-hexadecano, entre los productos de reacción obtenidos según diversas temperaturas de reacción, fue la más alta, esto se definió por el rendimiento máximo del producto de la reacción de isomerización usando el catalizador

35 Los resultados de la prueba de la reacción de isomerización de n-hexadecano usando los dos tipos de catalizadores se muestran en la figura 3. Tal como se muestra en la figura 3, puede deducirse que la selectividad para una reacción de isomerización y el rendimiento de iso-hexadecano del catalizador fabricado usando la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase se mejoran en comparación con los del catalizador fabricado usando zeolita EU-2 pura.

40 <Ejemplo 2>

Se llevó a cabo el ejemplo 2 de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que se cambió el tiempo de la reacción de síntesis. El índice de transición de fase de la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase y el rendimiento máximo del producto de la reacción de isomerización obtenidos en la prueba de la reacción de n-hexadecano
45 usando el catalizador fabricado usando lo mismo se muestran en la tabla 2. El procedimiento de fabricación del catalizador y la prueba de la reacción de n-hexadecano se llevaron a cabo de la misma manera que el ejemplo 1.

[Tabla 2]

Tiempo de síntesis de la reacción (días)	Pico de XRD	Índice de transición de fase (T) de EU-2	Rendimiento máximo (%)
2	EU-2 pura (exp. comp.)	100,0	81,6
4	EU-2 sometida a transformación de fase (exp. 1)	93,0	88,3
6	EU-2 sometida a transformación de fase	83,7	87,0
8	EU-2 sometida a transformación de fase	60,5	86,4
21	EU-2 sometida a transformación de fase	47,7	72,5

50 Los resultados de llevar a cabo una prueba de la reacción de isomerización usando la zeolita EU-2 que tiene el índice de transición de fase (T) anterior como soporte de un catalizador para una reacción de isomerización son los siguientes. Cuando el índice de transición de fase (T) es de 60 ~ 100, preferiblemente 60 ~ 98, el rendimiento de la
55 reacción de isomerización se vuelve un rendimiento máximo y, después de eso, a medida que disminuye el índice de transición de fase (T), disminuye ligeramente el rendimiento de la reacción de isomerización con respecto al

rendimiento máximo. Además, cuando el índice de transición de fase (T) (tiempo de la reacción de síntesis: 21 días) es de 50 o menos, disminuye el rendimiento de la reacción de isomerización de la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase en comparación con el rendimiento de la reacción de isomerización de la zeolita EU-2 pura.

5 <Ejemplo 3>

Se disolvieron 9,8 g de cloruro de hexametonio como material de plantilla, 2,35 g de aluminato de sodio como materia prima de alúmina, 203,6 g de Ludox-HS40 como materia prima de sílice y 10,8 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 292 g de agua DI para formar una disolución mixta. Posteriormente, se colocó la disolución mixta en un reactor hidrotérmico recubierto con teflón, y luego se hizo reaccionar en las mismas condiciones de síntesis que en el ejemplo 1 para obtener un material de zeolita EU-2 sometida a transformación de fase. El índice de transición de fase del material de zeolita EU-2 sometida a transformación de fase obtenido y los resultados de llevar a cabo la prueba de la reacción de n-hexadecano usando el catalizador fabricado usando lo mismo se muestran en la tabla 3 a continuación. El procedimiento de fabricación del catalizador y la prueba de la reacción de n-hexadecano se llevaron a cabo de la misma manera que el ejemplo 1.

[Tabla 3]

Tiempo de síntesis de la reacción (días)	Pico de XRD	Índice de transición de fase (T) de EU-2	Rendimiento máximo (%)
2	EU-2 pura	100,0	81,3
4	EU-2 sometida a transformación de fase	97,6	85,2

20 Tal como se muestra en la tabla 3 anterior, puede deducirse que, cuando se usa la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase que tiene un índice de transición de fase (T) de 97,6 como soporte de catalizador de un catalizador para una reacción de isomerización, el rendimiento de la reacción de isomerización de la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase se mejora en comparación con el rendimiento de una reacción de isomerización de la zeolita EU-2 pura.

25 <Ejemplo 4>

Se disolvieron 12,8 g de cloruro de hexametonio como material de plantilla, 4,95 g de aluminato de sodio como materia prima de alúmina, 264,7 g de Ludox-HS40 como materia prima de sílice y 13,5 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 260 g de agua DI para formar una disolución mixta. Posteriormente, se colocó la disolución mixta en un reactor hidrotérmico recubierto con teflón, y luego se hizo reaccionar en las mismas condiciones de síntesis que en el ejemplo 1 para obtener un material de zeolita EU-2 sometida a transformación de fase. El índice de transición de fase del material de zeolita EU-2 sometida a transformación de fase obtenido y los resultados de llevar a cabo la prueba de la reacción de n-hexadecano usando el catalizador fabricado usando lo mismo se muestran en la tabla 4 a continuación. El procedimiento de fabricación del catalizador y la prueba de la reacción de n-hexadecano se llevaron a cabo de la misma manera que el ejemplo 1.

[Tabla 4]

Tiempo de síntesis de la reacción (días)	Pico de XRD	Índice de transición de fase (T) de EU-2	Rendimiento máximo (%)
2	EU-2 pura	100,0	80,6
6	EU-2 sometida a transformación de fase	90,7	86,8

40 Tal como se muestra en la tabla 4 anterior, puede deducirse que, cuando se usa la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase que tiene un índice de transición de fase (T) de 90,7 como soporte de catalizador de un catalizador para una reacción de isomerización, el rendimiento de la reacción de isomerización de la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase se mejora en comparación con el rendimiento de una reacción de isomerización de la zeolita EU-2 pura.

45 <Ejemplo 5>

Se llevó a cabo una prueba piloto con el fin de deducir el hecho de que puede usarse el catalizador fabricado usando la zeolita EU-2 sometida a transformación de fase obtenida en el ejemplo 1 en la condición de síntesis de un tiempo de la reacción de síntesis de 4 días como soporte de catalizador para preparar una materia prima de un lubricante usando un hidrocarburo que tiene un alto punto de ebullición.

El catalizador fabricado aceleró la reacción de hidrodesparafinado de una alimentación que tenía un punto de fluidez

ES 2 813 388 T3

de 48°C en las condiciones de reacción de una temperatura de 340°C, una presión parcial de hidrógeno de 144 atm, una velocidad espacial horaria de líquido de 1 h⁻¹ y una tasa de tratamiento con hidrógeno de 550 m³/m³ para obtener un producto 310+C que tenía un punto de fluidez mejorado de -14°C. En este caso, dado que el catalizador suprime una reacción de craqueo y aumenta su selectividad para una reacción de isomerización, la pérdida de rendimiento provocada por la reacción de craqueo fue del 9% o menos. Las propiedades de la alimentación y del producto usados en la prueba piloto se proporcionan en la tabla 5.

[Tabla 5]

	Alimentación	Producto
API	35,8	
Densidad relativa	0,8458	0,834
Destilación, D2887		
10%	394,6	
90%	451,0	
Azufre, ppm (p)	4,6	<1,0
Nitrógeno, ppm (p)	2,0	<1,0
Viscosidad cinemática a 40°C, cSt	35,1	35,88
Viscosidad cinemática a 100°C, cSt	6,543	6,429
Índice de viscosidad	143	132
Punto de fluidez, °C	48	-14

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado, que comprende las etapas de:
- 5 (a) preparar un soporte de zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que un índice de transición de fase (T) de la misma es de $50 \leq T < 100$;
- 10 (b) cargar una composición activa de metal sobre el soporte de zeolita EU-2 para la hidrogenación, incluyendo la composición de metal al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII; y
- 15 (c) secar y calcinar el soporte de zeolita EU-2 cargado con la composición de metal,
- 20 en el que $T = (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 sintetizada}) / (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de muestra de referencia de EU-2 pura}) \times 100$ (en este caso, la tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 se mide bajo la condición de que la muestra se calienta desde 120°C hasta 550°C a una tasa de calentamiento de 2°C/min y luego se mantiene a 550°C durante 2 horas),
- 25 en el que la etapa (a) comprende las etapas de: (i) mezclar un material de plantilla con una disolución acuosa alcalina que incluye una materia prima de sílice y una materia prima de alúmina; (ii) hacer reaccionar la mezcla a una temperatura de 50 ~ 250°C para obtener una zeolita EU-2, cuyo grado de transición de fase se controla de tal manera que el índice de transición de fase (T) de la misma sea de $50 \leq T < 100$; y (iii) lavar y secar la zeolita EU-2,
- 30 en el que la muestra de referencia de EU-2 pura se sintetiza durante 48 horas en las mismas condiciones que el soporte de zeolita EU-2.
- 30 2. Método de fabricación de un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 1, en el que el índice de transición de fase (T) del soporte de zeolita EU-2 es de $60 \leq T < 98$.
- 35 3. Método de fabricación de un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 1, en el que el material de plantilla es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alquilaminas, compuestos de tetrametilamonio y compuestos de amonio dicuaternario.
- 40 4. Método de fabricación de un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa (b) comprende además la etapa de añadir al menos un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo I y metales del grupo II.
- 45 5. Método de fabricación de un catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 4, en el que cada uno de los metales del grupo I y metales del grupo II se selecciona de sodio, magnesio y calcio.
- 50 6. Catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado, que comprende:
- un soporte de zeolita EU-2 que tiene un sitio ácido, siendo el índice de transición de fase (T) de la misma, representado por la fórmula 1 a continuación, de $50 \leq T < 100$, y siendo la razón molar de sílice y alúmina de la misma de 20 a 200; y
- 55 una composición de metal para hidrogenación cargada en el soporte de zeolita EU-2, incluyendo la composición de metal al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo VI y metales del grupo VIII,
- 60 en el que $T = (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 sintetizada}) / (\text{tasa de reducción de peso mediante TGA de muestra de referencia de EU-2 pura}) \times 100$ (en este caso, la tasa de reducción de peso mediante TGA de la muestra de EU-2 se mide bajo la condición de que la muestra se calienta desde 120°C hasta 550°C a una tasa de calentamiento de 2°C/min y luego se mantiene a 550°C durante 2 horas),
- 65 en el que la muestra de referencia de EU-2 pura se sintetiza durante 48 horas en las mismas condiciones que el soporte de zeolita EU-2.
7. Catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 6, en el que el índice de transición de fase (T) del soporte de zeolita EU-2 es de $60 \leq T < 98$.

8. Catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 6, en el que la composición de metal es paladio o platino.
- 5 9. Catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 6, que comprende además al menos un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo I y metales del grupo II.
10. Catalizador para un procedimiento de hidrodesparafinado según la reivindicación 9, en el que cada uno de los metales del grupo I y metales del grupo II se selecciona de sodio, magnesio y calcio.
- 10 11. Método de hidrodesparafinado de una materia prima de hidrocarburo, en el que la materia prima de hidrocarburo se somete a hidrodesparafinado en presencia del catalizador según la reivindicación 6 ó 9 en las condiciones de reacción de una temperatura de 250 ~ 420°C, una presión parcial de hidrógeno de 1 ~ 200 atm, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 ~ 10 h⁻¹ y una tasa de tratamiento con hidrógeno de 45 ~ 1780 m³/m³.
- 15

FIG. 1

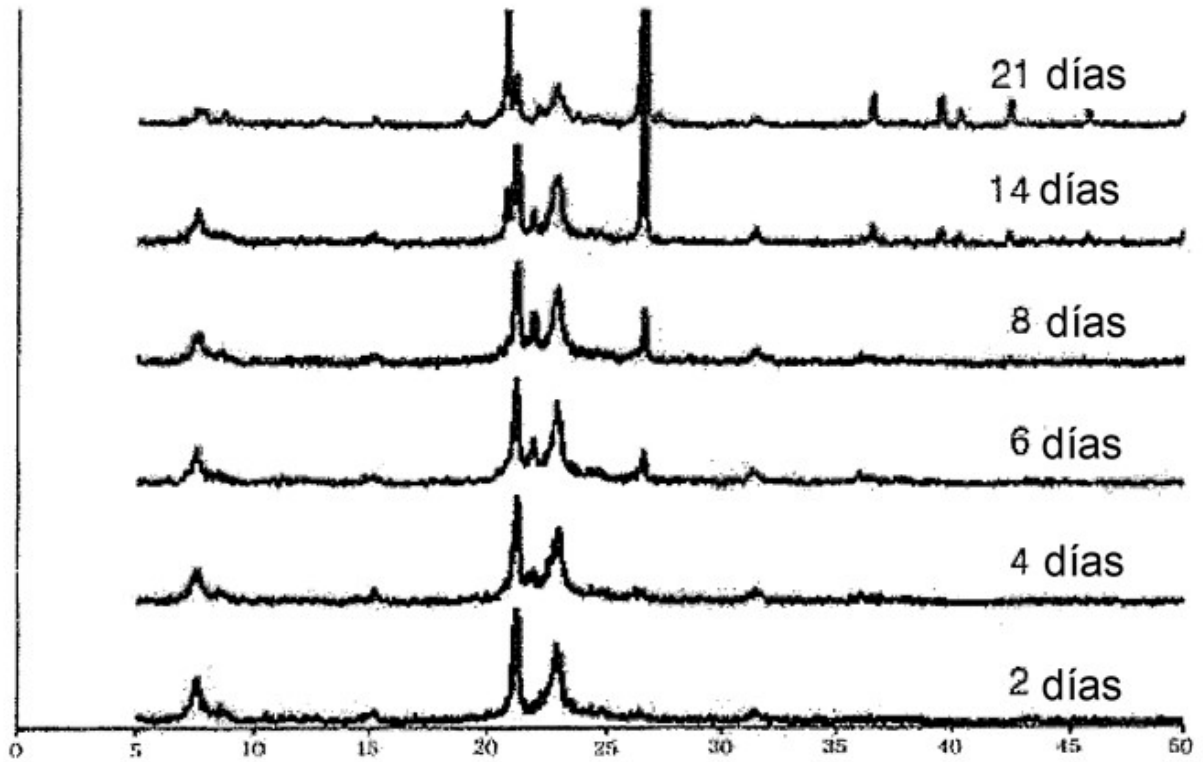


FIG. 2

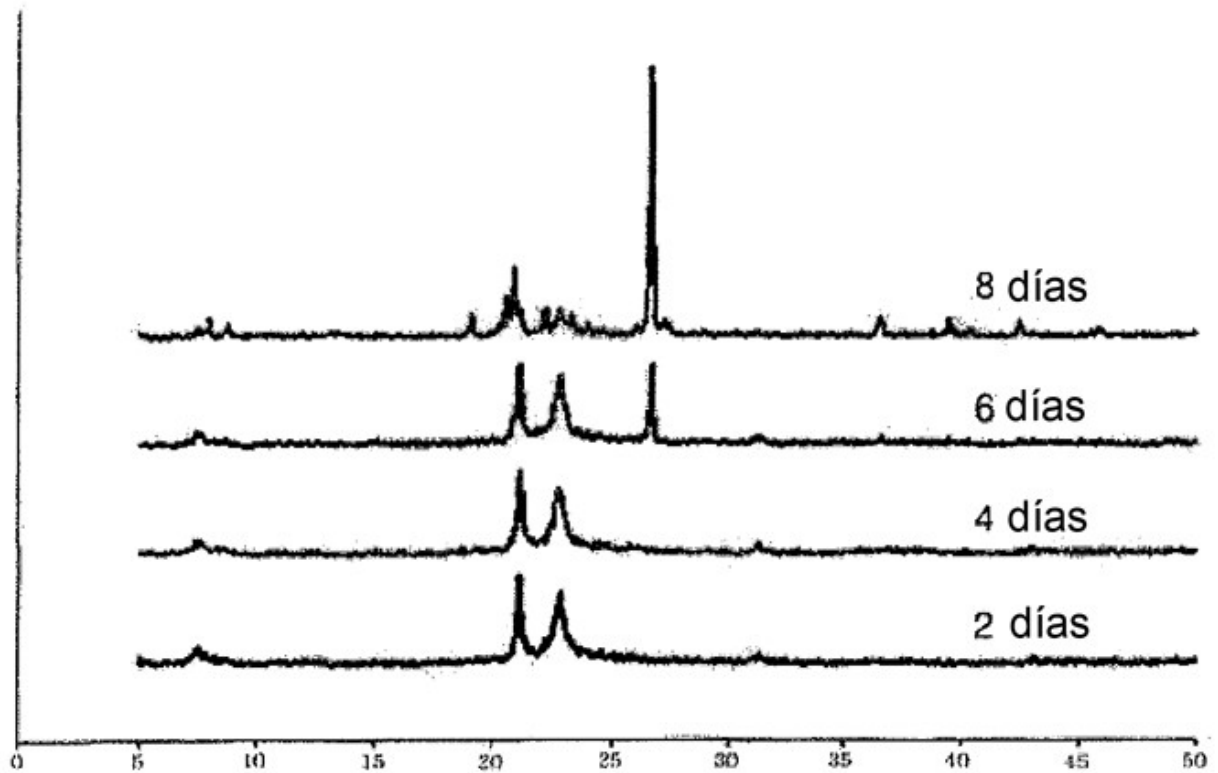


FIG. 3

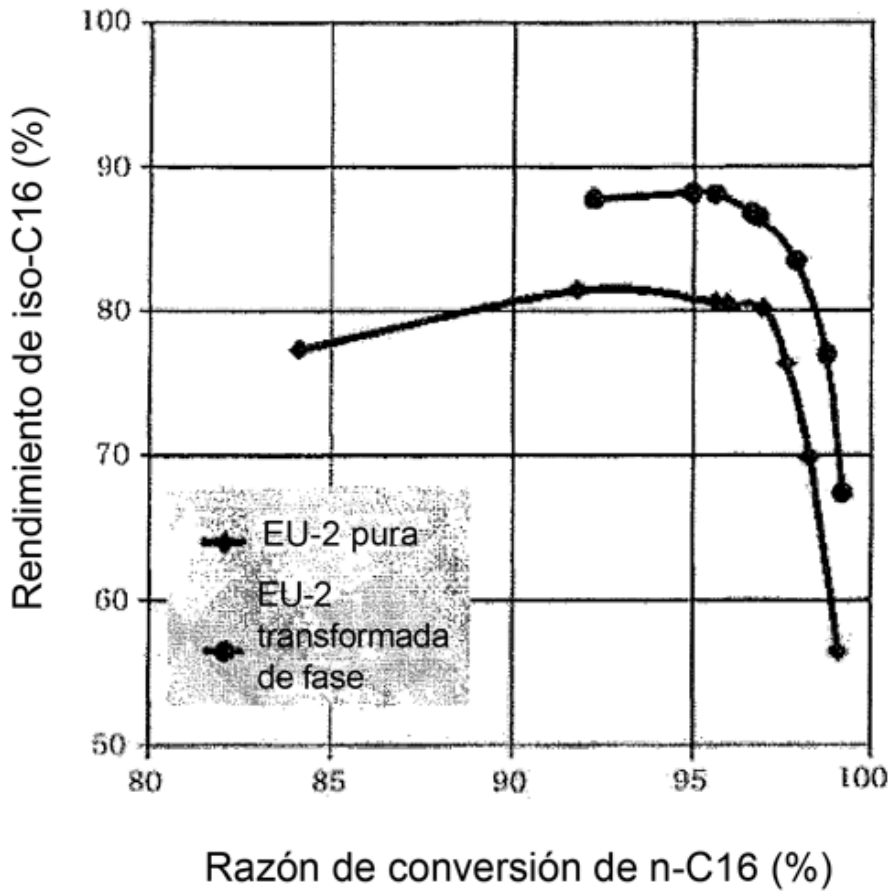


FIG. 4

