



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 981**

51 Int. Cl.:
C10G 65/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03290340 .3**

96 Fecha de presentación : **11.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1336649**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2003**

54 Título: **Procedimiento de mejora de fracciones de gasóleos aromáticos y naftenoaromáticos.**

30 Prioridad: **15.02.2002 FR 02 01971**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2011

73 Titular/es: **Institut Français du Pétrole
1 & 4 avenue du Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Benazzi, Eric;
Bourges, Patrick;
Gueret, Christophe y
Marion, Pierre**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 981 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

Procedimiento de mejora de fracciones de gasóleos aromáticos y naftenoaromáticos

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere al campo de los carburantes para motores de combustión interna. Se refiere más en particular a la conversión de una fracción de gasóleo y en concreto a la fabricación de un carburante para motor de encendido por compresión. También se refiere al carburante que se obtiene de este modo.

En la actualidad, las fracciones de gasóleo, ya procedan de la destilación directa de un petróleo bruto o ya sean el resultado de un procedimiento de conversión como el craqueo catalítico, contienen todavía unas cantidades nada despreciables de compuestos aromáticos, nitrogenados y azufrados.

En el marco legislativo de la mayoría de los países industrializados, existen restricciones referentes a la cantidad máxima de estos productos en los carburantes. También se aplican otras restricciones a los carburantes, como el índice de cetano que debe estar por encima de un determinado umbral, la densidad, d_{15/4}, a 15 °C y la temperatura, T₉₅, de ebullición (método ASTM D86) del 95 % de los componentes, estos últimos debiendo estar, por su parte, por debajo de un determinado límite.

En la actualidad en Europa, un carburante debe presentar un índice de cetano superior a 51, un contenido en azufre inferior a 350 ppm (partes por millón en masa), una densidad, d_{15/4}, a 15 °C inferior a 0,845 g/cm³, un contenido en compuestos poliaromáticos inferior a un 11 % en peso y una temperatura, T₉₅, de ebullición del 95 % de sus componentes inferior a 360 °C.

Estas especificaciones van a ser, sin embargo, objeto de revisiones que pretenden hacerlas aun más restrictivas. Por ejemplo, en Europa, está previsto para 2005 rebajar la especificación de contenido máximo en azufre a 50 ppm, e incluso a 10 ppm en determinados países. Sin embargo, estas revisiones restrictivas no se limitarán únicamente a la cantidad de azufre. También se ha considerado aumentar el umbral del índice de cetano a 58, e incluso a un valor más elevado en determinados países, así como reducir la densidad máxima d_{15/4} a 0,825 g/cm³, el contenido máximo de compuestos poliaromáticos a un 1 % en peso y la temperatura máxima T₉₅ a 340 °C.

Es, por lo tanto, necesario desarrollar unos procedimientos fiables, eficaces y económicamente viables que permitan producir unos carburantes que tengan unas características mejoradas en lo que se refiere al índice de cetano, el contenido en compuestos poliaromáticos, en azufre y en nitrógeno, así como la densidad, d_{15/4}, a 15 °C y la temperatura, T₉₅, de ebullición del 95 % de los componentes del carburante.

Procedimientos como el hidro craqueo a alta presión permiten producir, a partir de cargas pesadas como destilados al vacío, unas fracciones de gasóleo que tienen una buena calidad y que cumplen con las especificaciones actuales. Sin embargo, la inversión para una unidad de este tipo es, por lo general, elevada. Por otra parte, para unas fracciones de gasóleo que presentan una calidad media, e incluso mediocre, este tipo de procedimiento es, a menudo, insuficiente e inadecuado.

Las fracciones de gasóleos proceden, por lo general, ya sea de la destilación directa de crudo, ya sea del craqueo catalítico: es decir, de las fracciones de destilados ligeros (iniciales anglosajonas LCO correspondientes a Light Cycle Oil), de las fracciones de cargas pesadas (iniciales anglosajonas HCO correspondientes a Heavy Cycle Oil), ya sea de otro procedimiento de conversión (coquización, viscorreducción, hidroconversión de residuos, etc.) o incluso de gasóleos procedentes de destilación de petróleo bruto aromático o naftenoaromático de tipo Cerro-Negro, Zuata, El Pao. Es importante producir en particular un efluente que puede ser puesto en valor, de forma directa e integral, en calidad de fracción de carburante de muy alta calidad.

Los procedimientos clásicos, como el hidro craqueo a alta presión, permiten aumentar el índice de cetano, disminuir el contenido en azufre y cumplir con las especificaciones actuales para determinadas cargas que presentan ya de forma inicial unas calidades interesantes. Sin embargo, en el caso de las fracciones de gasóleo procedentes de un procedimiento de conversión de tipo craqueo catalítico, como los LCO, o bien de las fracciones de gasóleo resultantes de la destilación de petróleo bruto, es decir, de las fracciones de gasóleo que presentan unas cantidades elevadas de compuestos aromáticos o naftenoaromáticos, la mejora de la calidad de cada fracción de gasóleo en términos de índice de cetano, de contenido en azufre, de densidad, d_{15/4}, a 15 °C, de temperatura, T₉₅, de ebullición del 95 % de los componentes y de cantidades de compuestos poliaromáticos, alcanza unos límites que no se pueden superar mediante el encadenamiento de los procedimientos clásicos.

La técnica anterior muestra unos procedimientos de hidrogenación de fracciones de petróleo especialmente ricas en componentes aromáticos que utilizan un catalizador, por ejemplo la patente US 5 037 532 o la publicación "Proceeding of the 14th World Petroleum Congress, 1994, pp. 19-26". Estos documentos tienen en cuenta los procedimientos que llevan a la obtención de fracciones hidrocarbonadas para las que un aumento del índice de cetano se obtiene mediante una hidrogenación forzada de los compuestos aromáticos.

La patente FR 2 777 290 propone un procedimiento que combina un hidrocrqueo con una hidrogenación, con el objetivo de reducir el contenido en azufre y de aumentar el índice de cetano de los carburantes que se producen de este modo. Este procedimiento, que presenta ya unas buenas prestaciones, debe, no obstante, ser objeto de mejoras para poder cumplir con las exigencias cada vez más estrictas que se exigirán en la mayoría de los países industrializados.

El documento EP-A-0 093 552 describe un procedimiento de hidrocrqueo.

Se ha hallado un procedimiento mejorado que combina un hidrocrqueo con una hidrogenación que permite producir unos carburantes que cumplen con unas especificaciones aun más estrictas, no solo con un contenido máximo en azufre de 350 ppm, de preferencia de 50 ppm, y un índice de cetano mínimo de 51, de preferencia de 53, en particular de 58, sino también con una temperatura máxima T95 de 360 °C, de preferencia de 340 °C, un contenido máximo de compuestos poliaromáticos de un 11 % en peso, de preferencia de un 6 % en peso, en particular de un 1 % en peso y una densidad máxima d15/4 de 0,845 g/cm³, de preferencia de 0,825 g/cm³. Los carburantes que se obtienen mediante este procedimiento mejorado presentan de este modo un alto índice de cetano, un reducido contenido en azufre que cumple con las especificaciones actuales y futuras. Presentan, por otra parte, una temperatura T95 de ebullición, una densidad d15/4 y unas cantidades de compuestos poliaromáticos lo suficientemente reducidos como para permitir cumplir, no solo con las especificaciones actuales, y de preferencia, con las previsiones de las futuras especificaciones europeas de 2005.

Un objetivo de la presente invención es ofrecer también un procedimiento que se pueda llevar a cabo en unas condiciones simples y económicamente viables, y en particular que no emplee presiones elevadas y que conduzca a unos buenos rendimientos de gasóleo.

El objetivo principal de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento de conversión de una fracción de gasóleo, en particular de una fracción de gasóleo con un elevado contenido en compuestos aromáticos o naftenoaromáticos, que permita mejorar su índice de cetano y reducir sus cantidades de azufre, compuestos aromáticos y poliaromáticos reduciendo al mismo tiempo su temperatura T95 (ASTM D86) y su densidad d15/4, y esto de tal manera que cumpla con las especificaciones futuras más estrictas que se aplicarán a las fracciones de gasóleo.

La invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento de transformación de una fracción de gasóleo que comprende:

a) al menos una etapa de hidrorrefinado durante la cual se pone en contacto la fracción de gasóleo con un catalizador, en presencia de hidrógeno y a una temperatura TR1, dicho catalizador comprendiendo:

- un soporte mineral amorfo;
- al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos;
- al menos un metal no noble del grupo VIII de dicha tabla; y
- al menos un elemento estimulador seleccionado dentro del grupo formado por el fósforo, el boro, el silicio y el flúor;

y

b) al menos una etapa subsecuente de hidrocrqueo durante la cual se pone en contacto al menos una parte de los productos resultantes de la etapa de hidrorrefinado con un catalizador, en presencia de hidrógeno y a una temperatura TR2, dicho catalizador comprendiendo:

- al menos una zeolita;
- un aglomerante mineral; y
- al menos un metal no noble del grupo VIII,

en el que la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C es, para el conjunto de las dos etapas de hidrocrqueo y de hidrorrefinado, inferior a un 40 % en peso y, para la etapa de hidrorrefinado, está comprendida entre un 1 y un 15 % en peso, y en el que la temperatura, TR2, de la etapa de hidrocrqueo es inferior a la temperatura, TR1, de la etapa de hidrorrefinado, y en el que la diferencia entre las temperaturas TR1 y TR2 está comprendida entre 5 y 70 °C.

Las condiciones operativas del procedimiento de la invención han conducido, de manera sorprendente, a unos carburantes que presentan, no solo un reducido contenido en azufre y un índice de cetano más alto, sino también a una temperatura, T95, de ebullición del 95 % de los componentes, a un contenido en compuestos aromáticos y a una densidad, d15/4, a 15 °C que tiene unos valores más bajos.

Las cargas de gasóleo que hay que tratar son, de forma general, gasóleos ligeros, como por ejemplo los gasóleos

de destilación directa, gasóleos de craqueo catalítico fluido (iniciales anglosajonas FCC correspondientes a Fluid Catalytic Cracking) o (LCO). Estas presentan de forma general un punto de ebullición inicial de al menos 180 °C y final de como máximo 370 °C. La composición ponderal de estas cargas por familias de hidrocarburos es variable según los intervalos. De acuerdo con las composiciones que se encuentran de forma habitual, los porcentajes de parafinas están comprendidos entre un 5,0 y un 30,0 % en peso y de naftenos entre un 5,0 y un 60 % en peso. Las cargas de gasóleo presentan, de preferencia, un contenido en compuestos aromáticos (que incluyen los compuestos poliaromáticos y naftenoaromáticos) entre un 20 % y un 90 %, en particular entre un 40 % y un 80 % en peso.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite, durante la primera etapa de hidrorrefinado, reducir el contenido en azufre, el contenido en nitrógeno, el contenido en compuestos aromáticos y poliaromáticos, así como aumentar el índice de cetano.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C se limita a la etapa de hidrorrefinado. De este modo, la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C está comprendida, para la etapa de hidrorrefinado, entre un 1 y un 15 %, de preferencia entre un 5 y un 15 % en peso. Las condiciones operativas que hay que aplicar para respetar estas tasas de conversión favorecen la reducción del contenido en compuestos aromáticos al hidrogenarlos y aumentan el índice de cetano.

Por añadidura, la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C se mantiene también, para el conjunto de las dos etapas de hidrorrefinado y de hidrocrqueo, por debajo de un determinado límite, más allá del cual se ha descubierto que el índice de cetano corría el riesgo de verse reducido debido a la presencia de compuestos aromáticos. De este modo, la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C es, para el conjunto de las dos etapas de hidrorrefinado y de hidrocrqueo, inferior a un 40 %, de preferencia inferior a un 35 %, en particular inferior a un 30 %, por ejemplo inferior a un 25 % en peso.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se utiliza un catalizador zeolítico durante la etapa de hidrocrqueo a una temperatura inferior a la de la etapa de hidrorrefinado. Se ha constatado con sorpresa que este permitiría completar la hidrogenación de los compuestos aromáticos y de los poliaromáticos permitiendo al mismo tiempo, no obstante, realizar un craqueo moderado de la carga, puesto que dicho craqueo se realiza a unas temperaturas relativamente bajas. De este modo, la diferencia entre la temperatura TR1 de la etapa de hidrorrefinado y la temperatura TR2 de hidrocrqueo de la etapa está comprendida entre 5 °C y 70 °C, especialmente entre 10 °C y 60 °C, en particular entre 15 °C y 50 °C. De manera alternativa, esta diferencia puede estar comprendida entre 11 °C y 70 °C, de preferencia entre 13 °C y 60 °C, en particular entre 15 °C y 50 °C.

El procedimiento de la invención permite de este modo aumentar, durante la etapa de hidrocrqueo, el índice de cetano reduciendo al mismo tiempo la densidad, d_{15/4}, y la temperatura, T₉₅, de la fracción de gasóleo. El carburante producido cumple de este modo con las especificaciones futuras más estrictas.

De acuerdo con la invención, el catalizador utilizado durante la etapa de hidrorrefinado del procedimiento de la presente invención, también denominado catalizador de hidrorrefinado, comprende sobre un soporte mineral amorfo, al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos, al menos un metal no noble del grupo VIII de esta misma tabla y al menos un elemento estimulador. Los metales de los grupos VIB y VIII constituyen el elemento hidro-deshidrogenante del catalizador de hidrorrefinado.

De manera ventajosa, durante la etapa de hidrorrefinado, la carga se pone en contacto con un catalizador de hidrorrefinado que comprende al menos un soporte, al menos un elemento del grupo VIB de la tabla periódica, al menos un elemento del grupo VIII de esta misma tabla, al menos un elemento estimulador, este último encontrándose colocado sobre dicho catalizador, eventualmente al menos un elemento del grupo VIIB, como el manganeso, y eventualmente al menos un elemento del grupo VB, como el niobio.

De acuerdo con la invención, el elemento estimulador se selecciona dentro del grupo constituido por el fósforo, el boro, el silicio y el flúor.

De preferencia, el catalizador de hidrorrefinado comprende como elementos estimuladores boro y/o silicio, así como eventualmente y, de preferencia, fósforo. Las cantidades de boro, silicio o fósforo están entonces comprendidas, de forma general, para cada uno de estos elementos, entre un 0,1 y un 20 % en peso, de preferencia entre un 0,1 y un 15 % en peso, en particular entre un 0,1 y un 10 % en peso. La presencia de fósforo aporta al menos dos ventajas al catalizador de hidrorrefinado. El fósforo facilita la impregnación de las soluciones de níquel y de molibdeno, y mejora también la actividad de hidrogenación.

Los soportes minerales amorfos del catalizador de hidrorrefinado se pueden utilizar solos o mezclados. Estos soportes del catalizador de hidrorrefinado se pueden seleccionar entre la alúmina, la alúmina halogenada, la sílice, la sílice-alúmina, las arcillas, la magnesita, el óxido de titanio, el óxido de boro, el zirconio, los fosfatos de aluminio, los fosfatos de titanio, los fosfatos de zirconio, el carbón o los aluminatos. Entre las arcillas, se pueden seleccionar arcillas naturales, como el caolín o la bentonita. De preferencia, los soportes utilizados contienen alúmina, en todas

las formas conocidas por el experto en la materia, y de manera aun más preferente son alúminas, por ejemplo la alúmina gamma.

5 La función hidro-deshidrogenante del catalizador de hidrorrefinado la realiza de forma general al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos y al menos un metal no noble del grupo VIII de esta misma tabla, seleccionándose estos metales, de preferencia, entre el molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. En particular, esta función se puede garantizar mediante la combinación de al menos un elemento del grupo VIII (Ni, Co) con al menos un elemento del grupo VIB (Mo, W).

10 De acuerdo con un modo preferente de la invención, el catalizador de hidrorrefinado que comprende fósforo es tal que la concentración total en óxidos de metales de los grupos VIB y VIII está comprendida entre un 5 y un 40 % en peso, de preferencia entre un 7 y un 30 % en peso. La relación ponderal expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VIB y metal (o metales) del grupo VIII está comprendido, por su parte, de preferencia entre 20 y 1,25, de manera aun más preferente entre 10 y 2. Por otra parte, la concentración en óxido de fósforo P_2O_5 dentro de este catalizador es, de preferencia, inferior a un 15 % en peso, en particular, inferior a un 10 % en peso.

De acuerdo con otro modo preferente de la invención, el catalizador de hidrorrefinado comprende boro y/o silicio, de preferencia boro y silicio. De forma ventajosa, el catalizador de hidrorrefinado comprende en porcentaje en peso con respecto a la masa total del catalizador:

- 20 – de un 3 a un 60 %, de preferencia de un 3 a un 45 %, de manera aun más preferente de un 3 a un 30 % de al menos un metal del grupo VIB;
- de un 0,5 a un 30 %, de preferencia de un 0,5 a un 25 %, de manera aun más preferente de un 0,5 a un 20 % de al menos un metal del grupo VIII;
- 25 – de un 0,1 a un 99 %, de preferencia de un 10 a un 98 %, por ejemplo de un 15 a un 95 % de al menos un soporte mineral amorfo;
- de un 0,1 a un 20 %, de preferencia de un 0,1 a un 15 %, de manera aun más preferente de un 0,1 a un 10 % de boro y/o de un 0,1 a un 20 %, de preferencia de un 0,1 a un 15 %, de manera todavía más preferente de un 0,1 a un 10 % de silicio;
- 30 – eventualmente de un 0 a un 20 %, de preferencia de un 0,1 a un 15 %, de manera todavía más preferente de un 0,1 a un 10 % de fósforo; y
- eventualmente de un 0 a un 20 %, de preferencia de un 0,1 a un 15 %, de manera aun más preferente de un 0,1 a un 10 % de al menos un elemento seleccionado dentro del grupo VIIA, de preferencia el flúor.

35 De una forma general, se prefieren las formulaciones que presentan las siguientes relaciones atómicas:

- una relación atómica: metal del grupo VIII / metales del grupo VIB, comprendido entre 0 y 1;
- una relación atómica: B/ metales del grupo VIB, comprendido entre 0,01 y 3;
- una relación atómica: Si /metales del grupo VIB, comprendido entre 0,01 y 1,5;
- 40 – una relación atómica: P / metales del grupo VIB, comprendido entre 0,01 y 1;
- una relación atómica: metal del grupo VIIA / metales del grupo VIB, comprendido entre 0,01 y 2.

Un catalizador de hidrorrefinado de este tipo presenta una actividad en hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos, en hidrodesnitrogenación y en hidrodesulfuración más importante que las fórmulas catalíticas sin boro y/o silicio. Este tipo de catalizador presenta también una actividad y una selectividad en hidrocrackeo más importante que las fórmulas catalíticas que se conocen de la técnica anterior. Un catalizador que comprende boro y silicio es particularmente activo, lo que induce, por una parte, una mejora de las propiedades hidrogenantes, hidrodesulfurantes e hidrodesnitrogenantes y, por otra parte, una mejora de la actividad en hidrocrackeo con respecto a los catalizadores que se utilizan de forma habitual en las reacciones de hidrorrefinado de hidroconversión.

De acuerdo con otro modo preferente de la invención, los catalizadores de hidrorrefinado preferentes son los catalizadores NiMo y/o NiW sobre alúmina, también los catalizadores NiMo y/o NiW sobre alúmina dopada con al menos un elemento comprendido dentro del grupo de los átomos constituido por el fósforo, el boro, el silicio y el flúor. Otros catalizadores preferentes son los catalizadores NiMo y/o NiW sobre sílice-alúmina o sobre sílice-alúmina-óxido de titanio, dopada o no, por al menos un elemento comprendido dentro del grupo de los átomos constituido por el fósforo, el boro, el flúor y el silicio.

De preferencia, este tipo de catalizador de hidrorrefinado comprende:

- 60 – de un 5 a un 40 % en peso de al menos un elemento de los grupos VIB y VIII no noble (% óxido);
- de un 0,1 a un 20 % en peso de al menos un elemento estimulador seleccionado entre el fósforo, el boro, el silicio (% óxido);
- de un 0 a un 20 % en peso de al menos un elemento del grupo VIIB (manganeso, por ejemplo);
- 65 – de un 0 a un 20 % en peso de al menos un elemento del grupo VIIA (flúor o cloro, por ejemplo);

- de un 0 a un 60 % en peso de al menos un elemento del grupo VB (niobio, por ejemplo); y
- de un 0,1 a un 95 % en peso de al menos una matriz, y de preferencia, la alúmina.

La etapa de hidrorrefinado se realiza de manera ventajosa a una presión que va de 5 a 15 MPa, de preferencia de 6 a 13 MPa, de manera aun más preferente de 7 a 11 MPa y a una temperatura que va de 310 °C a 420 °C, de preferencia de 320 a 400 °C, de manera todavía más preferente de 340 a 400 °C. El reciclado de hidrógeno puro por volumen de carga puede estar comprendido de manera ventajosa entre 200 y 2.500 Nm³/m³ de carga, de preferencia entre 300 y 2.000 Nm³/m³. La velocidad espacial puede estar comprendida, por su parte, entre 0,1 y 5, de preferencia entre 0,1 y 3 expresada en volumen de carga líquida por volumen de catalizador y por hora.

El contenido en nitrógeno orgánico que se busca es por lo general inferior a 50 ppm másicas, de preferencia inferior a 20 ppm, en particular inferior a 10 ppm másicas.

De preferencia, la totalidad de los productos resultantes de la etapa de hidrorrefinado se emplea dentro de la etapa de hidrocrackeo del procedimiento de la invención. La etapa de hidrorrefinado y la etapa de hidrocrackeo tienen lugar de manera general dentro de al menos dos zonas reactivas distintas. Estas zonas reactivas pueden estar contenidas dentro de uno o de varios reactores.

El catalizador utilizado durante la etapa de hidrocrackeo del procedimiento de la invención, también denominado catalizador de hidrocrackeo, comprende al menos una zeolita que se puede seleccionar, de preferencia, dentro del grupo constituido por la zeolita Y (con una estructura de tipo FAU), la zeolita UN-86 y la zeolita Beta (con una estructura de tipo BEA). Este catalizador de hidrocrackeo comprende, por otra parte, al menos un aglomerante mineral (o matriz) y un elemento hidro-deshidrogenante. Este catalizador puede comprender eventualmente al menos un elemento seleccionado dentro del grupo constituido por el boro, el fósforo, el silicio, al menos un elemento del grupo VIIA (cloro, flúor, por ejemplo), al menos un elemento del grupo VIIB (manganeso, por ejemplo), y al menos un elemento del grupo VB (niobio, por ejemplo).

El catalizador también puede comprender, como aglomerante mineral, al menos una matriz mineral porosa o mal cristalizada de tipo óxido. Se pueden citar, a título de ejemplo, las alúminas, las sílices, las sílice-alúminas, los aluminatos, la alúmina-óxido de boro, la magnesita, la sílice-magnesita, el zirconio, el óxido de titanio, la arcilla, solos o mezclados.

La función hidro-deshidrogenante del catalizador de hidrocrackeo está garantizada de manera general por al menos un elemento del grupo VIII no noble de la tabla periódica de los elementos (por ejemplo el cobalto y/o el níquel) y eventualmente al menos un elemento del grupo VIB de la misma tabla (por ejemplo el molibdeno y/o el tungsteno).

De preferencia, la función hidro-deshidrogenante del catalizador de hidrocrackeo está garantizada por al menos un elemento del grupo VIII no noble (por ejemplo el cobalto y/o el níquel) y al menos un elemento del grupo VIB (por ejemplo el molibdeno y/o el tungsteno).

De este modo, de acuerdo con otro modo preferente de la invención, el catalizador de hidrocrackeo comprende al menos un metal del grupo VIII no noble, al menos un metal del grupo VIB, al menos una zeolita y un aglomerante mineral como la alúmina. De preferencia, el catalizador de hidrocrackeo comprende esencialmente níquel, molibdeno, alúmina y una zeolita seleccionada dentro del grupo constituido por la zeolita Y y la zeolita NU-86.

De acuerdo con otro modo preferente de la invención, el catalizador de hidrocrackeo comprende al menos un elemento seleccionado dentro del grupo constituido por el boro, el silicio y el fósforo. Por otra parte, el catalizador de hidrocrackeo comprende eventualmente al menos un elemento del grupo VIIA, como el cloro y el flúor, eventualmente al menos un elemento del grupo VIIB, como el manganeso, y eventualmente al menos un elemento del grupo VB, como el niobio. El boro, el silicio y/o el fósforo pueden estar dentro de la matriz o dentro de la zeolita. De preferencia estos compuestos se depositan sobre el catalizador y se localizan, por lo tanto, principalmente sobre la matriz. Un catalizador de hidrocrackeo preferente contiene, como elemento(s) estimulador(es), boro y/o silicio depositado(s), de preferencia, además del fósforo que se utiliza como elemento estimulador. Las cantidades que se introducen son de manera general de entre un 0,1-20 % en peso de catalizador calculado en óxido.

El catalizador de hidrocrackeo comprende de forma ventajosa:

- de un 0,1 a un 80 % en peso de una zeolita seleccionada entre las zeolitas Y, Beta y UN-86;
- de un 0,1 a un 40 % en peso de al menos un elemento del grupo VIII, eventualmente VIB (expresado en % de óxido);
- de un 0,1 a un 99,8 % en peso de aglomerante mineral (o matriz) (expresado en % de óxido);
- de un 0 a un 20 % en peso, de preferencia de un 0,1 a un 20 % de al menos un elemento seleccionado dentro del grupo constituido por el fósforo, el boro, el silicio (añadido y no el que se encuentra presente en la zeolita) (expresado en % de óxido);
- de un 0 a un 20 % en peso, de preferencia de un 0,1 a un 20 % en peso, de al menos un elemento del

- grupo VIIA;
- de un 0 a un 20 % en peso, de preferencia de un 0,1 a un 20 % en peso, de al menos un elemento del grupo VIIB; y
- de un 0 a un 60 % en peso, de preferencia de un 0,1 a un 60 % en peso, de al menos un elemento del grupo VB.

La zeolita puede estar eventualmente dopada con elementos metálicos como, por ejemplo, los metales de la familia de las tierras raras, en particular el lantano y el cerio, o bien de los metales nobles o no nobles del grupo VIII, como el platino, el paladio, el rutenio, el rodio, el iridio, el hierro y otros metales como el manganeso, el cinc o el magnesio.

Una zeolita ácida H-Y es especialmente ventajosa y presenta unas especificaciones particulares tales que:

- una relación molar global $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendida entre alrededor de 6 y 70, de preferencia entre alrededor de 12 y 50;
- un contenido en sodio inferior a un 0,15 % en peso (determinado sobre la zeolita calcinada a 1.100 °C);
- un parámetro cristalino de la malla elemental comprendido entre 2,424 nm y 2,458 nm, de preferencia entre 2,426 nm y 2,438 nm;
- una capacidad CNa de intercambio de iones de sodio, expresada en gramo de sodio por 100 gramos de zeolita modificada, neutralizada y a continuación calcinada, superior a alrededor de 0,85;
- una superficie específica determinada por el método B.E.T. superior a alrededor de 400 m²/g, de preferencia superior a 550 m²/g;
- una capacidad de adsorción de vapor de agua a 25 °C, para una presión parcial de 2,6 milímetros de mercurio (esto es, 34,6 MPa), superior a alrededor de un 6 %;
- eventualmente una distribución porosa, determinada mediante adsorción física de nitrógeno, que comprende entre un 5 y un 45 %, de preferencia entre un 5 y un 40 % del volumen poroso total de la zeolita contenido dentro de los poros con un diámetro que se encuentra entre 2 nm y 8 nm, y entre un 5 y un 45 %, de preferencia entre un 5 y un 40 % del volumen poroso total de la zeolita contenido dentro de los poros con un diámetro superior a 8 nm y de manera general inferior a 100 nm, el resto del volumen poroso estando contenido dentro de los poros con un diámetro inferior a 2 nm.

Una zeolita Y desaluminada es también ventajosa y presenta unas especificaciones particulares tales que:

- un parámetro cristalino comprendido entre 2,424 nm y 2,455 nm, de preferencia entre 2,426 y 2,438 nm;
- una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global superior a 8;
- un contenido en cationes de los metales alcalino-terrosos o alcalinos y/o de los cationes de las tierras raras tal que la relación atómica $(n \times M^{n+})/\text{Al}$ es inferior a 0,8, de preferencia inferior a 0,5, en particular a 0,1;
- una superficie específica determinada mediante el método B.E.T. superior a 400 m²/g de preferencia superior a 550 m²/g; y
- una capacidad de adsorción de agua a 25 °C para un valor P/Po de 0,2, superior a un 6 % en peso.

En el caso de un catalizador que utiliza una zeolita Y desaluminada, dicho catalizador comprende, por otra parte, al menos un metal que tiene una función hidro-deshidrogenante, y silicio depositado sobre dicho catalizador.

De acuerdo con un modo ventajoso de la invención, un catalizador que comprende una zeolita Y parcialmente amorfa se utiliza durante la etapa de hidrocrackeo. Se entiende por zeolita Y parcialmente amorfa, un sólido que presenta:

- una tasa de picos que es inferior a 0,40, de preferencia inferior a alrededor de 0,30;
- una fracción cristalina expresada con respecto a una zeolita Y, de preferencia en forma de sodio (Na), que es inferior a alrededor de un 60 %, de preferencia inferior a alrededor de un 50 %, dicha fracción estando determinada mediante difracción de los rayos X.

De preferencia, las zeolitas Y parcialmente amorfas, sólidos que entran en la composición del catalizador de hidrocrackeo del procedimiento de la invención, presentan una al menos, de preferencia todas, de las características siguientes:

- una relación Si/Al global superior a 15, de preferencia superior a 20 e inferior a 150;
- una relación $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$ con una estructura superior o igual a la relación Si/Al global;
- un volumen poroso al menos igual a 0,20 ml por g de sólido del cual una fracción, comprendida un 8 % y un 50 %, está constituida por poros que tienen un diámetro de al menos 50 Å;
- una superficie específica de entre 210 y 800 m²/g de preferencia de entre 250 y 750 m²/g, en particular de 300 a 600 m²/g.

Los índices de picos y las fracciones cristalinas se determinan mediante difracción de los rayos X con respecto a una zeolita de referencia, utilizando un procedimiento derivado del método ASTM D3906-97 « Determination of Relative

X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type-Containing Materials ». Se puede hacer referencia a este método para las condiciones generales de aplicación del procedimiento y, en particular, para la preparación de las muestras y de las referencias.

- 5 Un difractograma se compone de unas rayas características de la fracción cristalizada de la muestra y de un fondo, provocado esencialmente por la difusión de la fracción amorfa o micro cristalina de la muestra (una débil señal de difusión está ligada al equipo, al aire, al porta muestras, etc.). El índice de picos de una zeolita es la relación, en una zona angular predefinida (de forma típica entre 8 y $40^\circ 2\theta$ cuando se utiliza la radiación $K\alpha$ del cobre, $\lambda = 0,154$ nm), del área de las rayas de la zeolita (picos) y el área global del difractograma (picos + fondo). Esta relación
- 10 picos/(picos + fondo) es proporcional a la cantidad de zeolita cristalizada dentro del material. Para estimar la fracción cristalina de una muestra de zeolita Y, se compara el índice de picos de la muestra con el de una referencia considerada como 100 % cristalizada (NaY, por ejemplo). El índice de picos de una zeolita NaY perfectamente cristalizada es del orden de entre 0,55 y 0,60. El índice de picos de una zeolita USY clásica es de entre 0,45 y 0,55, su fracción cristalina con respecto a una NaY perfectamente cristalizada es de entre un 80 y un 95 %.
- 15 El índice de picos del sólido que es el objeto de la presente invención es inferior a 0,4 y de preferencia inferior a 0,35. Su fracción cristalina es, por lo tanto, inferior a un 70%, de preferencia inferior a un 60 %.
- 20 Las zeolitas parcialmente amorfas se preparan de acuerdo con las técnicas que se utilizan de manera general para la desaluminación, a partir de zeolitas Y disponibles comercialmente, es decir, que presentan por lo general unas cristalinidades elevadas (al menos un 80 %). De manera más general se podrá partir de zeolitas que tienen una fracción cristalina de al menos un 60 %, o de al menos un 70 %.
- 25 Las zeolitas Y que se utilizan de manera general en los catalizadores de hidrocrackeo se fabrican mediante modificación de zeolitas Na-Y disponibles comercialmente. Esta modificación permite obtener unas zeolitas denominadas estabilizadas, ultra-estabilizadas o incluso desaluminadas. Esta modificación se realiza mediante una al menos de las técnicas de desaluminación, y por ejemplo mediante el tratamiento hidrotérmico o el ataque con un ácido. De preferencia, esta modificación se realiza mediante la combinación de tres tipos de operaciones conocidas por el experto en la materia: el tratamiento hidrotérmico, el intercambio iónico y el ataque con un ácido.
- 30 De acuerdo con otro modo ventajoso de la invención, se puede utilizar durante la etapa de hidrocrackeo un catalizador que comprende una zeolita Y globalmente no desaluminada y muy ácida. Por zeolita globalmente no desaluminada se entiende una zeolita Y (con una estructura de tipo FAU, faujasita) de acuerdo con la nomenclatura establecida en el "Atlas of zeolites structure types", W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 4th revised Edition, 1996, Elsevier.
- 35 Durante la preparación de esta zeolita, el parámetro cristalino se puede reducir mediante la extracción de los aluminios de la estructura (o armazón). La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global se mantiene, por su parte, de manera general invariable debido a que los aluminios no se han extraído de forma química. Una zeolita globalmente no desaluminada de este tipo tiene, por lo tanto, una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global que también se mantiene invariable.
- 40 Esta zeolita Y globalmente no desaluminada se puede presentar de diferente forma, bien hidrogenada o al menos parcialmente intercambiada mediante unos cationes metálicos, por ejemplo por medio de cationes de los metales alcalino-terrosos de los cationes de metales de tierras raras con números atómicos de 57 a 71 incluidos. Se prefiere de manera general una zeolita desprovista de tierras raras y de metales alcalino-terrosos.
- 45 La zeolita Y globalmente no desaluminada presenta de forma general un parámetro cristalino superior a 2,438 nm, una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global inferior a 8, una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una estructura inferior a 21 y superior a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global.
- 50 La zeolita globalmente no desaluminada se puede obtener mediante cualquier tratamiento que no extrae los aluminios de la muestra, como, por ejemplo, un tratamiento con vapor de agua o un tratamiento con SiCl_4 .
- 55 De este modo, de acuerdo con un modo del procedimiento de la invención el catalizador de hidrocrackeo contiene una matriz de óxido amorfo ácido de tipo alúmina dopada con fósforo, una zeolita Y globalmente no desaluminada y muy ácida y, eventualmente, al menos un elemento del grupo VIIA y, en particular, flúor.
- 60 Entre las zeolitas que se pueden utilizar en el procedimiento de la invención, se puede citar la zeolita Beta con una estructura de tipo BEA, de acuerdo con la nomenclatura establecida en el "Atlas of zeolites structure types", W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, 4th revised Edition, 1996, Elsevier. Esta zeolita Beta se puede utilizar en su forma ácida H-Beta o parcialmente intercambiada mediante unos cationes. La relación Si/Al de la zeolita Beta puede ser la que se obtiene durante su síntesis o bien esta puede experimentar unos tratamientos de desaluminación post-síntesis conocidos por el experto en la materia.
- 65 La zeolita NU-86, que también se puede utilizar de forma ventajosa en el procedimiento de la invención, se describe en la patente americana US 5 108 579. Esta zeolita se puede utilizar en su forma ácida H-UN-86 o parcialmente

intercambiada mediante cationes. La zeolita NU-86 también se puede utilizar tras haber experimentado uno o varios tratamientos de desaluminación post-síntesis de tal manera que se aumente su relación Si/Al y se ajusten de este modo sus propiedades catalíticas. Las técnicas de desaluminación post-síntesis se describen en la patente americana US 6 165 439.

La etapa de hidrocrackeo se realiza de manera ventajosa a una presión que va de 5 a 15 MPa, de preferencia de 6 a 13 MPa, de manera aun más preferente de 7 a 11 MPa y a una temperatura que va de 290 a 400 °C, de preferencia de 310 °C a 390 °C, de manera todavía más preferente de 320 a 380 °C. El reciclado de hidrógeno puro puede estar comprendido entre 200 y 2.500 Nm³/m³, de preferencia entre 300 y 2.000 Nm³/m³.

De forma previa a la etapa de hidrorrefinado y/o la etapa de hidrocrackeo del procedimiento de la presente invención, el catalizador de hidrorrefinado y/o de hidrocrackeo se puede someter a un tratamiento de sulfuración que permita transformar, al menos en parte, las especies metálicas en sulfuro antes de que entren en contacto con la carga que hay que tratar. Este tratamiento de activación mediante sulfuración lo conoce bien el experto en la materia y se puede realizar mediante cualquier método ya descrito en la literatura, ya sea in situ, es decir, dentro del reactor, o ex situ.

Un método clásico de sulfuración que conoce bien el experto en la materia consiste en calentar en presencia de hidrógeno sulfurado (puro o, por ejemplo, bajo un flujo de una mezcla de hidrógeno/hidrógeno sulfurado) a una temperatura comprendida entre 150 y 800 °C, de preferencia entre 250 y 600 °C, de forma general en una zona reactiva con lecho cruzado.

El efluente que sale de la segunda zona reactiva que corresponde a la etapa de hidrocrackeo del procedimiento de acuerdo con la invención se puede someter a una separación denominada final (por ejemplo, una destilación atmosférica) de tal modo que se separen los gases (como el amoníaco NH₃ y el hidrógeno sulfurado H₂S), así como los demás gases ligeros presentes, el hidrógeno y los productos de conversión (fracción de gasolina).

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1

La carga tratada en este ejemplo es un gasóleo naftenoaromático resultante de una destilación y cuyas características son las siguientes:

Tabla 1: Características físico-químicas de la carga

d15/4	0,9045
Contenido en S (% en peso)	2,2
Cetano motor	34
Contenido en compuestos aromáticos (incluyendo los poliaromáticos)	47,2
Contenido en poliaromáticos	20,4
T95 % (ASTM D86) (°C)	351

Esta carga se ha introducido dentro de una unidad de ensayo catalítico que consta de 2 reactores. En el reactor superior se ha aplicado un catalizador que comprende alúmina, un 3,6 % en peso de níquel (óxido), un 17,2 % en peso de molibdeno (óxido) y un 4 % en peso de fósforo (óxido), y en el reactor inferior un catalizador zeolítico de hidrocrackeo que comprende alúmina, una zeolita Y, níquel y molibdeno.

Las condiciones operativas que se han utilizado son las siguientes:

Presión total = 90 bares
H₂/HC = 1.000 litros de hidrógeno / litro de carga
VVH global = 0,6 h⁻¹
TR1 = 360 °C
TR2 = 348 °C

El efluente que sale de la unidad ha experimentado una destilación de tal modo que se recupere la fracción cuyos compuestos tienen un punto de ebullición superior a 150 °C. A continuación se ha analizado esta fracción y las características de dicha fracción se han reagrupado en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Características de la fracción 150 °C⁺ tras tratamiento

d15/4	0,8402
Contenido en S ppm en peso	9
Cetano motor	53
Contenido en compuestos aromáticos (% en peso)	5,6
Contenido en compuestos poliaromáticos (% en peso)	0,4
T95 % (ASTM D86) (°C)	325

- 5 El rendimiento de la fracción de gasóleo en 150 °C⁺ es de un 88 % en peso (conversión de un 12 % en peso). Esta tabla muestra que todas las características de la fracción de gasóleo 150 °C⁺ que se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se ven mejoradas de manera significativa y permiten cumplir con las especificaciones futuras más estrictas.

Ejemplo 2

- 10 La carga tratada en este ejemplo es idéntica a la del ejemplo 1.

Las condiciones operativas utilizadas son las siguientes:

- 15 Presión total = 90 bares
 $H_2/HC = 1.000$ litros de hidrógeno / litro de carga
 VVH global = $0,6\ h^{-1}$
 TR1 = 360 °C
 TR2 = 340 °C

- 20 El efluente que sale de la unidad experimenta una destilación de tal modo que se recupere la fracción 150 °C⁺, que se analiza a continuación y cuyas características se reagrupan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3: Características de la fracción 150 °C⁺ tras tratamiento

d15/4	0,8432
Contenido en S ppm en peso	8
Cetano motor	53
Contenido en compuestos aromáticos (% en peso)	3,1
Contenido en compuestos poliaromáticos (% en peso)	0,25
T95 % (ASTM D86) (°C)	339

- 25 El rendimiento de la fracción de gasóleo en 150 °C⁺ es de un 92 % en peso (conversión de un 8 % en peso). Esta tabla muestra que todas las características de la fracción de gasóleo 150 °C⁺ que se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con la invención también se han mejorado de manera significativa y permiten cumplir con las especificaciones futuras más estrictas.

Ejemplo 3 (comparativo)

Para una carga idéntica a la del ejemplo 1, las condiciones operativas utilizadas son las siguientes:

- 35 Presión total = 90 bares
 $H_2/HC = 1.000$ litros de hidrógeno / litro de carga
 VVH global = $0,6\ h^{-1}$
 TR1 = 360 °C
 TR2 = 380 °C

- 40 El efluente que sale de la unidad experimenta una destilación de tal modo que se recupere la fracción 150 °C⁺, que se analiza a continuación y cuyas características se reagrupan en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4: Características de la fracción 150 °C⁺ tras tratamiento

d15/4	0,8112
Contenido en S ppm en peso	6
Cetano motor	44
Contenido en compuestos aromáticos (% en peso)	12,9
Contenido en compuestos poliaromáticos (% en peso)	1,2
T95 % (ASTM D86) (°C)	281

El rendimiento de la fracción de gasóleo en 150 °C⁺ es de un 43 % en peso (conversión de un 57 % en peso). El carburante que se obtiene no presenta una calidad acorde con las exigencias que se imponen en los países industrializados. Hay que señalar, en particular, que el índice de cetano está por debajo de 51.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de transformación de una fracción de gasóleo que comprende:

- 5 a) al menos una etapa de hidrorrefinado durante la cual se pone en contacto la fracción de gasóleo con un catalizador, en presencia de hidrógeno y a una temperatura TR1, dicho catalizador comprendiendo:
- un soporte mineral amorfo;
 - al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos;
 - 10 – al menos un metal no noble del grupo VIII de dicha clasificación; y
 - al menos un elemento estimulador seleccionado dentro del grupo formado por el fósforo, el boro, el silicio y el flúor;
- y
- 15 b) al menos una etapa subsecuente de hidro craqueo durante la cual se pone en contacto al menos una parte de los productos resultantes de la etapa de hidrorrefinado con un catalizador, en presencia de hidrógeno y a una temperatura TR2, dicho catalizador comprendiendo:
- al menos una zeolita;
 - 20 – un aglomerante mineral; y
 - al menos un metal no noble del grupo VIII,

que se caracteriza porque la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C es, para el conjunto de las dos etapas de hidro craqueo y de hidrorrefinado, inferior a un 40 % en peso y, para la etapa de hidrorrefinado, está comprendida entre un 1 y un 15 % en peso, y **porque** la temperatura, TR2, de la etapa de hidro craqueo es inferior a la temperatura, TR1, de la etapa de hidrorrefinado y la diferencia entre las temperaturas TR1 y TR2 está comprendida entre 5 °C y 70 °C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **que se caracteriza porque** la fracción de gasóleo que constituye la carga comprende entre un 20 % y un 90 % en peso de compuestos aromáticos.

3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **que se caracteriza porque** la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C está comprendida, para la etapa de hidrorrefinado, entre un 5 y un 15 % en peso.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **que se caracteriza porque** la conversión en productos que tienen un punto de ebullición inferior a 150 °C es, para el conjunto de las dos etapas de hidrorrefinado y de hidro craqueo, inferior a un 35 %.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **que se caracteriza porque** la diferencia entre la temperatura TR1 de la etapa de hidrorrefinado y la temperatura TR2 de la etapa de hidro craqueo está comprendida entre 10 °C y 60 °C.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **que se caracteriza porque** la diferencia entre la temperatura TR1 de la etapa de hidrorrefinado y la temperatura TR2 de la etapa de hidro craqueo está comprendida entre 15 °C y 50 °C.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **que se caracteriza porque** el catalizador de hidrorrefinado comprende como elementos estimuladores boro y/o silicio, así como fósforo, y **porque** las cantidades de boro, silicio o fósforo están, para cada uno de estos elementos, comprendidos entre un 0,1 y un 20 % en peso.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **que se caracteriza porque** al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos, seleccionado dentro del grupo constituido por el molibdeno y el tungsteno, y al menos un metal no noble del grupo VIII de esta misma tabla, seleccionado dentro del grupo constituido por el níquel y el cobalto, cumplen con una función hidro-des hidrogenante del catalizador de hidrorrefinado.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **que se caracteriza porque** el catalizador de hidrorrefinado comprende fósforo y es tal que:

- la concentración total en óxidos de metales de los grupos VIB y VIII está comprendida entre un 5 y un 40 % en peso;
- la relación ponderal expresada en óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VIB y metal (o metales) del grupo VIII está comprendido entre 20 y 1,25;

- la concentración en óxido de fósforo P2O5 es inferior a un 15 % en peso.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **que se caracteriza porque** la zeolita se selecciona dentro del grupo constituido por la zeolita Y (con una estructura de tipo FAU), la zeolita NU-86 y la zeolita Beta (con una estructura de tipo BEA).

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **que se caracteriza porque** el catalizador que se utiliza durante la etapa de hidrocrackeo comprende esencialmente al menos un metal del grupo VIII no noble, al menos un metal del grupo VIB, al menos una zeolita y un aglomerante mineral como la alúmina.