

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 864**

51 Int. Cl.:
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
B01J 29/035 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)
C01B 39/46 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 47/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09784314 .8**
96 Fecha de presentación: **29.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2313195**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2011**

54 Título: **Catalizador a base de zeolita IZM-2 y procedimiento de hidroconversión/hidrocraqueo de cargas hidrocarbonadas**

30 Prioridad:
08.08.2008 FR 0804562

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2012

73 Titular/es:
IFP Energies Nouvelles
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR

72 Inventor/es:
GUILLON, Emmanuelle y
SIMON, Laurent

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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).

ES 2 387 864 T3

DESCRIPCIÓN

Catalizador a base de zeolita IZM-2 y procedimiento de hidroconversión/hidro craqueo de cargas hidrocarbonadas

5 La presente invención se relaciona con un catalizador que comprende un soporte que incluye al menos un sólido cristalizado IZM-2 y una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIB y/o del grupo VIII no noble de la clasificación periódica, siendo dicho catalizador un catalizador de fase sulfuro.

10 La invención se relaciona igualmente con los procedimientos de hidro craqueo, de hidroconversión y de hidrot ratamiento que utilizan este catalizador.

15 En particular, la invención se relaciona con el hidro craqueo de cargas hidrocarbonadas que contienen, por ejemplo, compuestos aromáticos, y/u olefínicos y/o nafténicos y/o parafínicos, con exclusión de las cargas procedentes del procedimiento Fischer-Tropsch y que contienen eventualmente metales y/o nitrógeno y/u oxígeno y/o azufre.

20 El objetivo del procedimiento de hidro craqueo es esencialmente la producción de carburante, es decir, fracciones de gasolina que tienen un punto de ebullición comprendido entre 27 y 150°C, una fracción de queroseno que tiene un punto de ebullición comprendido entre 150 y 250°C y una fracción de gasóleo que tiene un punto de ebullición comprendido entre 250 y 380°C.

Técnica anterior

25 El hidro craqueo de fracciones del petróleo pesadas es un procedimiento muy importante del refinado que permite producir, a partir de cargas pesadas excedentes y poco valorizables, fracciones más ligeras, tales como gasolinas, carburantes para reactores y gasóleos ligeros, que el refinador busca para adaptar su producción a la estructura de la demanda. Ciertos procedimientos de hidro craqueo permiten obtener igualmente un residuo altamente purificado que puede aportar excelentes bases para aceites. Con respecto al craqueo catalítico, el interés del hidro craqueo catalítico es proporcionar destilados medios, carburantes para reactores y gasóleos de muy buena calidad. Por el contrario, la gasolina producida presenta un octanaje mucho más bajo que la procedente del craqueo catalítico.

30 El hidro craqueo es un procedimiento que obtiene su flexibilidad de tres elementos principales, que son las condiciones operativas utilizadas, los tipos de catalizadores empleados y el hecho de que se pueda realizar el hidro craqueo de cargas hidrocarbonadas en una o dos etapas.

35 Los catalizadores de hidro craqueo utilizados en los procedimientos de hidro craqueo son todos del tipo bifuncional, que asocia una función ácida a una función hidrogenante. La función ácida es aportada por soportes cuyas superficies varían generalmente de 150 a 800 m².g⁻¹ y que presentan una acidez superficial, tales como las alúminas halogenadas (cloradas o fluoradas especialmente), las combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, las silicoalúminas amorfas y las zeolitas. La función hidrogenante es aportada ya sea por uno o más metales del grupo VIB de la clasificación periódica de los elementos, ya sea por una asociación de al menos un metal del grupo VIB de la clasificación periódica y al menos un metal del grupo VIII.

45 El equilibrio entre las dos funciones ácida e hidrogenante es uno de los parámetros que rigen la actividad y la selectividad del catalizador. Una función ácida débil y una función hidrogenante fuerte dan catalizadores poco activos, que trabajan a temperatura en general elevada (superior o igual a 390-400°C) y a velocidad espacial de alimentación baja (la VVH expresada en volumen de carga que se ha de tratar por unidad de volumen de catalizador y por hora es generalmente inferior o igual a 2), pero dotados de una muy buena selectividad en destilados medios. Por el contrario, una función ácida fuerte y una función hidrogenante débil dan catalizadores activos, pero que presentan peores selectividades en destilados medios (carburantes para reactores y gasóleos).

50 Un tipo de catalizadores convencionales de hidro craqueo se basa en soportes amorfos moderadamente ácidos, tales como las silicoalúminas, por ejemplo. Estos sistemas son utilizados para producir destilados medios de buena calidad, y eventualmente bases de aceites. Estos catalizadores son, por ejemplo, utilizados en los procedimientos en una etapa. El inconveniente de estos catalizadores a base de soporte amorfo es su débil actividad.

55 Los catalizadores que llevan, por ejemplo, zeolita Y de tipo estructural FAU, o los catalizadores que llevan, por ejemplo, una zeolita de tipo beta, presentan, en cuanto a ellos, una actividad catalítica superior a la de las silicoalúminas, pero presentan selectividades en destilados medios (carburantes para reactores y gasóleos) más bajas.

60 EP 1.953.118 describe un catalizador que incluye una zeolita IZM-1.

WO 2009/144.414 describe un catalizador que incluye una zeolita IZM-2 y al menos una fase activa que contiene al

menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIB y/o del grupo VIII de la clasificación periódica.

Los trabajos de investigación efectuados por el solicitante sobre numerosas zeolitas y sólidos microporosos cristalizados y sobre las fases activas hidrogenantes le han llevado a descubrir que, sorprendentemente, un catalizador de hidrocrackeo de cargas hidrocarbonadas que comprende un soporte que incluye al menos un sólido cristalizado IZM-2 y una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIB y/o del grupo VIII no noble de la clasificación periódica, siendo dicho catalizador un catalizador de fase sulfuro, eventualmente al menos una matriz, al menos un elemento dopante seleccionado entre el grupo formado por el boro, el silicio y el fósforo, eventualmente al menos un elemento del grupo VB de la clasificación periódica de los elementos, y preferentemente el niobio, y eventualmente un elemento del grupo VIIA, y preferentemente el flúor, permite obtener actividades, es decir, un nivel de conversión, elevadas en cuanto a hidrocrackeo, hidroconversión e hidrot ratamiento.

Técnicas de caracterización

La composición global del catalizador puede ser determinada por fluorescencia X sobre el catalizador en estado pulverulento o por absorción atómica tras ataque ácido del catalizador.

Se observará que la denominación diámetro no se refiere únicamente a una forma de esfera o de extrusionado, sino más generalmente a cualquier forma de partícula; se denomina de hecho diámetro a la longitud representativa de la partícula sobre la que se efectúa la medición.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se relaciona con un catalizador que comprende:

- un soporte que incluye al menos un sólido cristalizado IZM-2 que presenta un diagrama de difracción de los rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla siguiente:

	2 zeta (°)	dhkl (Å)	Irel	2 zeta (°)	dhkl (Å)	Irel
	5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
	7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
	7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
	8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
	10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
	12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
	14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
	15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
	15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
	16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
	17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
	18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

- donde FF = muy fuerte; F = fuerte; m = medio; mf = medio débil; f = débil; ff = muy débil, y que presenta una composición química, expresada sobre una base anhidra, en términos de moles de óxidos, por la fórmula general siguiente: $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_2/nO$, en la cual X representa al menos un elemento tetravalente, Y representa al menos un elemento trivalente y M es al menos un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo de valencia n, representando a y b respectivamente el número de moles de Y_2O_3 y M_2/nO , y a está comprendido entre 0 y 0,5 y b está comprendido entre 0 y 1, y

- una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIB y/o al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIII no noble de la clasificación periódica, siendo dicho catalizador un catalizador de fase sulfuro.

El catalizador de hidrocrackeo y de hidroisomerización

Según la invención, dicho catalizador comprende una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIB y/o al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIII no noble de la clasificación periódica.

Preferentemente, la invención se relaciona con un catalizador que comprende al menos un elemento hidro-deshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la clasificación periódica.

Preferiblemente, dicho catalizador tiene, en % en peso con respecto a la masa total del catalizador, un contenido másico en metal(es) del grupo VIB comprendido entre el 0,1 y el 40% en peso, muy preferiblemente entre el 1,5 y el 35% en peso y aún más preferiblemente entre el 3 y el 25% en peso.

5 Preferentemente, la invención se relaciona con un catalizador que comprende al menos un elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIII no noble de la clasificación periódica.

10 Preferiblemente, dicho catalizador tiene, en % en peso con respecto a la masa total del catalizador, un contenido másico en metal(es) del grupo VIII no noble comprendido entre el 0 y el 25% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 20% en peso y aún más preferiblemente entre el 0,1 y el 15% en peso.

El catalizador puede igualmente contener ventajosamente:

- 15 - de un 0 a un 20% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15% en peso y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 10% en peso, de al menos un elemento dopante seleccionado entre el grupo constituido por el silicio, el boro y el fósforo, sin incluir el silicio contenido en la estructura de la zeolita, y eventualmente también
- 20 - de un 0 a un 60% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 50% en peso y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 40% en peso, de al menos un elemento seleccionado entre el grupo VB, y preferentemente el niobio, y eventualmente
- de un 0 a un 20% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15% en peso y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 10% en peso, de al menos un elemento seleccionado entre el grupo VIIA, preferentemente el flúor.

25 Preferentemente, el catalizador según la invención lleva un soporte a base de zeolita IZM-2 y de una matriz mineral porosa de tipo óxido, cuyo soporte incluye:

- 30 - de un 0,1 a un 99,8% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 80% en peso, aún más preferiblemente de un 0,1 a un 70% en peso y muy preferiblemente de un 0,1 a un 50% en peso, de zeolita IZM-2;
- de un 0,2 a un 99,9% en peso, preferentemente de un 1 a un 99% en peso, de al menos una matriz mineral porosa de tipo óxido.

35 La invención se relaciona igualmente con un procedimiento de hidrocrqueo y un procedimiento de hidrotratamiento de cargas hidrocarbonadas con dicho catalizador.

Características de la fase hidrogenante

40 Según la invención, dicho catalizador incluye una fase activa que contiene al menos un elemento hidrodeshidrogenante del grupo VIB y/o al menos un elemento hidrodeshidrogenante del grupo VIII no noble de la clasificación periódica.

45 Preferentemente, la invención se relaciona con un catalizador que incluye al menos un elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la clasificación periódica y preferentemente un metal seleccionado entre el grupo formado por el tungsteno y el molibdeno, tomados solos o en mezcla.

50 Según un modo de realización preferido, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la clasificación periódica es el molibdeno. Según otro modo de realización preferido, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la clasificación periódica es el tungsteno.

55 Preferentemente, la invención se relaciona con un catalizador que incluye al menos un elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos no nobles del grupo VIII de la clasificación periódica, y preferentemente un metal seleccionado entre el grupo formado por el cobalto y el níquel, tomados solos o en mezcla.

60 Según un modo de realización preferido, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIII no nobles es el cobalto.

Según un modo de realización preferido, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los elementos del grupo VIII no nobles es el níquel.

Ventajosamente, se utilizan las asociaciones de metales siguientes: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, hierro-molibdeno, hierro-tungsteno, níquel-tungsteno y cobalto-tungsteno; las asociaciones preferidas son: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, cobalto-tungsteno y níquel-tungsteno, y aún más ventajosamente níquel-molibdeno y níquel-tungsteno.

5 Es igualmente posible utilizar asociaciones de tres metales, por ejemplo níquel-cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno-tungsteno y níquel-cobalto-tungsteno.

10 Ventajosamente, se utilizan las asociaciones de metales siguientes: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno, hierro-niobio-molibdeno, níquel-niobio-tungsteno, cobalto-niobio-tungsteno y hierro-niobio-tungsteno, siendo las asociaciones preferidas: níquel-niobio-molibdeno y cobalto-niobio-molibdeno. Es también posible utilizar asociaciones de cuatro metales, por ejemplo níquel-cobalto-niobio-molibdeno.

15 **El sólido cristalizado IZM-2**

Según la invención, el soporte del catalizador según la invención comprende al menos un sólido cristalizado IZM-2 que presenta una composición química expresada sobre una base anhidra, en términos de moles de óxidos, por la fórmula general siguiente: $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_2/nO$, donde X representa al menos un elemento tetravalente, Y representa al menos un elemento trivalente y M es al menos un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo de valencia n, representando a y b respectivamente el número de moles de Y_2O_3 y M_2/nO , y a está comprendido entre 0 y 0,5 y b está comprendido entre 0 y 1.

20 Según la invención, el sólido cristalizado IZM-2 utilizado en el soporte del catalizador presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla 1. Este nuevo sólido cristalizado IZM-2 presenta una nueva estructura cristalina. Este diagrama de difracción es ventajosamente obtenido por análisis radiocristalográfico por medio de un difractómetro utilizando el método clásico de los polvos con la radiación $K\alpha_1$ del cobre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). A partir de la posición de los picos de difracción representada por el ángulo 2θ , se calculan, por la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. Se calcula el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ sobre d_{hkl} gracias a la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ asignado a la medición de 2θ . Se admite comúnmente un error absoluto $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$.

25 Se mide la intensidad relativa Irel asignada a cada valor de d_{hkl} por la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de los rayos X del sólido cristalizado IZM-2 según la invención lleva al menos las rayas en los valores de d_{hkl} dados en la tabla 1. En la columna de las d_{hkl} , se han indicado los valores medios de las distancias interreticulares en Angstroms (\AA). Se debe asignar a cada uno de estos valores el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,6\text{\AA}$ y $\pm 0,01\text{\AA}$.

30 Tabla 1: Valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del sólido cristalizado IZM-2 calcinado.

40	2 zeta (°)	d_{hkl} (\AA)	Irel	2 zeta (°)	d_{hkl} (\AA)	Irel
	5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
	7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
45	7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
	8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
	10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
	12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
	14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
50	15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
	15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
	16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
	17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
55	18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

La intensidad relativa Irel viene dada con respecto a una escala de intensidad relativa, donde se atribuye un valor de 100 a la raya más intensa del diagrama de difracción de los rayos X $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

60 El sólido cristalizado IZM-2 utilizado en el soporte del catalizador según la invención presenta ventajosamente una nueva estructura cristalina de base o topología, que se caracteriza por su diagrama de difracción X bajo la forma calcinada dado por la figura 1.

Dicho sólido IZM-2 presenta ventajosamente una composición química expresada sobre una base anhidra, en términos de moles de óxidos, definida por la fórmula general siguiente: $XO_2:aY_2O_3:bM_2/nO$, donde X representa al menos un elemento tetravalente, Y representa al menos un elemento trivalente y M es al menos un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo de valencia n. En dicha fórmula dada anteriormente, a representa el número de moles de Y_2O_3 y a está comprendido entre 0 y 0,5, muy preferiblemente entre 0 y 0,05 y aún más preferiblemente entre 0,0016 y 0,02, y b representa el número de moles de M_2/nO y está comprendido entre 0 y 1, preferentemente entre 0 y 0,5 y aún más preferiblemente entre 0,005 y 0,5.

Preferentemente, X es seleccionado entre el silicio, el germanio, el titanio y la mezcla de al menos dos de estos elementos tetravalentes; muy preferiblemente, X es silicio e Y es preferiblemente seleccionado entre el aluminio, el boro, el hierro, el indio y el galio; muy preferiblemente, Y es aluminio. M es preferiblemente seleccionado entre el litio, el sodio, el potasio, el calcio, el magnesio y la mezcla de al menos dos de estos metales, y muy preferiblemente M es sodio. Preferiblemente, X representa silicio; dicho sólido cristalizado IZM-2 es entonces un sólido totalmente silíceo cuando el elemento Y está ausente de la composición de dicho sólido IZM-2. Es igualmente ventajoso emplear como elemento X una mezcla de varios elementos X, en particular una mezcla de silicio con otro elemento X seleccionado entre el germanio y el titanio, preferentemente el germanio. Así, cuando el silicio está presente en mezcla con otro elemento X, dicho sólido cristalizado IZM-2 es entonces un metalosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de los rayos X idéntico al descrito en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma calcinada. Aún más preferiblemente, y en presencia de un elemento Y, siendo X silicio y siendo Y aluminio, dicho sólido cristalizado IZM-2 es entonces un aluminosilicato cristalizado que presenta un diagrama de difracción de los rayos X idéntico al descrito en la tabla 1 cuando se encuentra en su forma calcinada.

Más generalmente, dicho sólido IZM-2 utilizado en el soporte del catalizador empleado en el procedimiento según la invención presenta ventajosamente una composición química expresada por la fórmula general siguiente: $XO_2:aY_2O_3:bM_2/nO:cR:dH_2O$, donde R representa una especie orgánica que lleva dos átomos de nitrógeno cuaternarios, X representa al menos un elemento tetravalente, Y representa al menos un elemento trivalente y M es un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo de valencia n, representando a, b, c y d respectivamente el número de moles de Y_2O_3 , M_2/nO , R y H_2O , y a está comprendido entre 0 y 0,5, b está comprendido entre 0 y 1, c está comprendido entre 0 y 2 y d está comprendido entre 0 y 2. Esta fórmula y los valores adoptados por a, b, c y d son aquellos para los cuales dicho sólido IZM-2 se encuentra preferiblemente en su forma calcinada.

Más concretamente, dicho sólido IZM-2, en su forma bruta de síntesis, presenta ventajosamente una composición química expresada por la fórmula general siguiente: $XO_2:aY_2O_3:bM_2/nO:cR:dH_2O$ (I), donde R representa una especie orgánica que lleva dos átomos de nitrógeno cuaternarios. X representa al menos un elemento tetravalente, Y representa al menos un elemento trivalente y M es un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo de valencia n, representando a, b, c y d respectivamente el número de moles de Y_2O_3 , M_2/nO , R y H_2O , y a está comprendido entre 0 y 0,5, b está comprendido entre 0 y 1, c está comprendido entre 0,005 y 2 y preferentemente entre 0,01 y 0,5, y d está comprendido entre 0,005 y 2 y preferentemente entre 0,01 y 1.

En la fórmula (I) dada anteriormente para definir la composición química de dicho sólido cristalizado IZM-2 en su forma bruta de síntesis, el valor de a está comprendido entre 0 y 0,5, muy preferiblemente entre 0 y 0,05 y aún más preferiblemente entre 0,0016 y 0,02. Preferentemente, b está comprendido entre 0 y 1; muy preferiblemente, b está comprendido entre 0 y 0,5, y aún más preferiblemente b está comprendido entre 0,005 y 0,5. El valor de c está comprendido entre 0,005 y 2, ventajosamente entre 0,01 y 0,5. El valor adoptado por d está comprendido entre 0,005 y 2, preferentemente entre 0,01 y 1.

En su forma bruta de síntesis, es decir, directamente resultante de la síntesis y con anterioridad a cualquier etapa de calcinación(es) bien conocida por el experto en la técnica, dicho sólido IZM-2 lleva ventajosamente al menos la especie orgánica R con dos átomos de nitrógeno cuaternarios, tal como la descrita más adelante, o también sus productos de descomposición, o también sus precursores. Según un modo preferido de la invención, en la fórmula (I) dada anteriormente, el elemento R es el 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano, cuya fórmula desarrollada se da a continuación. Dicha especie orgánica R, que tiene el papel de estructurante, puede ser eliminada por las vías clásicas conocidas en el estado de la técnica, como tratamientos térmicos y/o químicos.

Un procedimiento de preparación de dicho sólido cristalizado IZM-2 consiste ventajosamente en hacer reaccionar una mezcla acuosa que lleva al menos una fuente de al menos un óxido XO_2 , eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido Y_2O_3 , eventualmente al menos una fuente de al menos un metal alcalino y/o alcalinotérreo de valencia n y al menos una especie orgánica R que lleva dos átomos de nitrógeno cuaternarios, presentando la mezcla preferiblemente la composición molar siguiente:

XO_2/Y_2O_3 : al menos 2, preferentemente al menos 20, más preferiblemente de 60 a 600;
 H_2O/XO_2 : de 1 a 100, preferentemente de 10 a 70;
 R/XO_2 : de 0,02 a 2, preferentemente de 0,05 a 0,5;

$M_2/nO/XO_2$: de 0 a 1, preferentemente de 0,005 a 0,5;
 donde X es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre el grupo formado por los elementos siguientes: silicio, germanio y titanio, preferentemente el silicio; donde Y es uno o más elementos trivalentes seleccionados entre el grupo formado por los elementos siguientes: aluminio, hierro, boro, indio y galio, preferentemente el aluminio, y donde M es uno o más metales alcalinos y/o alcalinotérreos seleccionados entre el litio, el sodio, el potasio, el calcio, el magnesio y la mezcla de al menos dos de estos metales, preferentemente el sodio.

Según el procedimiento de preparación de dicho sólido cristalizado IZM-2, R es ventajosamente una especie orgánica que tiene dos átomos de nitrógeno cuaternarios que desempeña el papel de estructurante orgánico. Preferiblemente, R es el compuesto nitrogenado 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano. Los aniones asociados a los cationes amonio cuaternario presentes en la especie orgánica estructurante para la síntesis de dicho sólido cristalizado IZM-2 son ventajosamente seleccionados entre el anión acetato, el anión sulfato, el anión carboxilato, el anión tetrafluoroborato, los aniones haluro tales como el fluoruro, el cloruro, el bromuro y el yoduro, el anión hidróxido y una combinación de varios de ellos. Preferiblemente, los aniones asociados a los cationes amonio cuaternario presentes en la especie estructurante para la síntesis del sólido cristalizado IZM-2 son seleccionados entre el anión hidróxido y el anión bromuro. Dicha especie orgánica nitrogenada utilizada como agente estructurante de dicho sólido cristalizado IZM-2 es ventajosamente sintetizada por cualquier método conocido por el experto en la técnica. Para la síntesis del dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano, se procede ventajosamente a la mezcla de un mol de 1,6-dibromohexano y de al menos 2 moles de N-metilpiperidina en metanol. En general, se lleva la mezcla a reflujo durante un tiempo comprendido entre 3 y 10 horas. Tras filtración, precipitación por medio de un solvente etéreo, tal como el éter dietílico, y luego recristalización en una mezcla etanol/éter, se obtiene dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano. Se obtiene preferiblemente el dihidróxido de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano por tratamiento a temperatura ambiente de una solución acuosa de dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano con óxido de plata Ag_2O .

La fuente del elemento X, empleada para la realización del procedimiento de preparación de dicho sólido cristalizado IZM-2, puede ventajosamente ser cualquier compuesto que contenga el elemento X y que pueda liberar este elemento en solución acuosa en forma reactiva. Ventajosamente, cuando el elemento X es el silicio, la fuente de sílice puede ser una cualquiera de las habitualmente utilizadas en la síntesis de las zeolitas, por ejemplo sílice sólida en polvo, ácido silícico, sílice coloidal, sílice disuelta o tetraetoxisilano (TEOS). Entre las sílices en polvo, se pueden utilizar ventajosamente las sílices precipitadas, especialmente las obtenidas por precipitación a partir de una solución de silicato de metal alcalino, tales como sílices Aerosil, sílices pirogénicas, por ejemplo "CAB-O-SIL", y geles de sílice. Se pueden utilizar sílices coloidales que presentan diferentes tamaños de partículas, por ejemplo de diámetro equivalente medio comprendido entre 10 y 15 nm o entre 40 y 50 nm, tales como las comercializadas bajo marcas registradas tales como "LUDOX". Preferiblemente, la fuente de silicio es el LUDOX AS-40.

La fuente del elemento Y, eventualmente empleada para la realización del procedimiento de preparación de dicho sólido cristalizado IZM-2, puede ser ventajosamente cualquier compuesto que contenga el elemento Y y que pueda liberar este elemento en solución acuosa en forma reactiva. En el caso preferido en que Y es aluminio, la fuente de alúmina es preferentemente aluminato de sodio o una sal de aluminio, por ejemplo cloruro, nitrato, hidróxido o sulfato, un alcóxido de aluminio o alúmina propiamente dicha, preferentemente en forma hidratada o hidratable, como por ejemplo alúmina coloidal, pseudoboehmita, alúmina gamma o trihidrato alfa o beta. Se pueden utilizar igualmente mezclas de las fuentes antes citadas.

Para la fuente de metal M alcalino y/o alcalinotérreo de valencia n, se utiliza ventajosamente un haluro o un hidróxido de dicho metal M, preferentemente un hidróxido de dicho metal M.

Para la realización del procedimiento de preparación de dicho sólido IZM-2, se prefiere que la mezcla acuosa, que lleva al menos una fuente de al menos un óxido XO_2 , eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido Y_2O_3 , eventualmente al menos una fuente de al menos un metal alcalino y/o alcalinotérreo de valencia n y al menos una especie orgánica R que tiene dos átomos de nitrógeno cuaternarios, lleve también al menos una fuente de iones hidróxido. Dicha fuente de iones hidróxido procede ventajosamente de la especie orgánica estructurante R cuando se encuentra en su forma de hidróxido, a saber, el dihidróxido de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano, o también de la fuente de metal M alcalino y/o alcalinotérreo cuando se encuentra en forma de hidróxido, por ejemplo el hidróxido de sodio.

También, según un modo de realización preferido del procedimiento de preparación de dicho sólido cristalizado IZM-2, se hace reaccionar una mezcla acuosa que lleva un óxido de silicio, eventualmente alúmina, dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano e hidróxido de sodio. Según otro modo de realización preferido del procedimiento según la invención, se hace reaccionar una mezcla acuosa que lleva un óxido de silicio, eventualmente alúmina y dihidróxido de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano.

El procedimiento de preparación de dicho sólido cristalizado IZM-2 consiste ventajosamente en preparar una mezcla de reacción acuosa llamada gel y que contiene al menos una fuente de al menos un óxido XO_2 , eventualmente al menos una fuente de al menos un óxido Y_2O_3 , al menos una especie orgánica R y eventualmente al menos una fuente de al menos un metal alcalino y/o alcalinotérreo de valencia n. Las cantidades de dichos reactivos son ventajosamente ajustadas para conferir a este gel una composición que permita su cristalización en sólido cristalizado IZM-2 en su forma bruta de síntesis de fórmula general (I) $XO_2: aY_2O_3: bM_2/nO: cR: dH_2O$, donde a, b, c y d responden a los criterios definidos anteriormente cuando c y d son superiores a 0. Se somete luego el gel a un tratamiento hidrotermal hasta que se forma dicho sólido cristalizado IZM-2. Se pone el gel ventajosamente en condiciones hidrotermales bajo una presión de reacción autógena, eventualmente añadiendo gas, por ejemplo nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 120°C y 200°C, preferentemente entre 140°C y 180°C y aún más preferiblemente entre 160 y 175°C, hasta la formación de los cristales de sólido IZM-2 en su forma bruta de síntesis. El tiempo necesario para obtener la cristalización varía generalmente entre 1 hora y varios meses en función de la composición de los reactivos en el gel, de la agitación y de la temperatura de reacción. Preferentemente, el tiempo de cristalización varía entre 2 horas y 21 días. La reacción se efectúa generalmente bajo agitación o en ausencia de agitación, preferentemente en presencia de agitación.

Puede ser ventajoso añadir gérmenes a la mezcla de reacción con el fin de reducir el tiempo necesario para la formación de los cristales y/o el tiempo total de cristalización. Puede ser igualmente ventajoso utilizar gérmenes con el fin de favorecer la formación de dicho sólido cristalizado IZM-2 en detrimento de impurezas. Tales gérmenes incluyen ventajosamente sólidos cristalizados, especialmente cristales de sólido IZM-2. Los gérmenes cristalinos son generalmente añadidos en una proporción comprendida entre el 0,01 y el 10% de la masa del óxido XO_2 utilizada en la mezcla de reacción.

Después de la etapa de tratamiento hidrotermal que conduce a la cristalización de dicho sólido IZM-2, se filtra ventajosamente la fase sólida, se lava, se seca y luego se calcina. La etapa de calcinación se efectúa ventajosamente mediante una o más etapas de calentamiento realizadas a una temperatura comprendida entre 100 y 1.000°C, preferentemente entre 400 y 650°C, durante un tiempo comprendido entre varias horas y varios días, preferentemente entre 3 horas y 48 horas. Preferentemente, la calcinación se efectúa en dos etapas de calentamiento consecutivas.

Después de dicha etapa de calcinación, dicho sólido IZM-2 obtenido es ventajosamente el que presenta el diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla 1. Está desprovisto de agua, así como de la especie orgánica R, presentes en el sólido IZM-2 en su forma bruta de síntesis.

Después de la calcinación, se intercambia el sólido IZM-2 que entra en la composición del soporte del catalizador según la invención ventajosamente por al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de amonio, para obtener la forma de amonio del sólido IZM-2, que, una vez calcinada, da lugar a la forma ácida (H+) de dicho sólido IZM-2. Esta etapa de intercambio puede ser efectuada en cualquier etapa de la preparación del catalizador, es decir, tras la etapa de preparación del sólido IZM-2, tras la etapa de dotación de forma del sólido IZM-2 (por formación de pastillas o por un ligante mineral poroso), o también tras la etapa de introducción del metal hidrodeshidrogenante. Preferentemente, la etapa de intercambio es efectuada tras la etapa de dotación de forma del sólido IZM-2.

Dicho sólido IZM-2 que entra en la composición del soporte del catalizador utilizado en el procedimiento según la invención está ventajosamente al menos en parte, preferentemente en su práctica totalidad, en forma ácida, es decir, en forma ácida (H+). La razón atómica M/Y es en general ventajosamente inferior a 0,1 y preferentemente inferior a 0,05, y aún más preferentemente inferior a 0,01.

La zeolita IZM-2 utilizada según la invención está al menos en parte en forma de hidrógeno (H+) o de amonio (NH₄⁺). Eventualmente, una parte de la zeolita puede estar en forma catiónica, siendo dicho catión seleccionado entre el grupo formado por los grupos IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (incluyendo las tierras raras), Sn, Pb y Si. La zeolita IZM-2, en forma hidrogenada o parcialmente en forma hidrogenada, designada como H-IZM-2, es obtenida por calcinación y/o intercambios iónicos de la zeolita IZM-2 bruta de síntesis.

Entre las zeolitas IZM-2, se prefiere habitualmente emplear zeolitas IZM-2 cuya razón atómica global silicio/aluminio (Si/Al) es superior a aproximadamente 3, y más preferentemente zeolitas IZM-2 cuya razón Si/Al está comprendida entre 5 y 200 y aún más preferentemente entre 10 y 150. Estas zeolitas IZM-2 que poseen las razones Si/Al antes descritas pueden ser obtenidas en la síntesis o por cualquier técnica posterior a la síntesis conocida por el experto en la materia, ya sean, por ejemplo, las técnicas de desaluminación, de realuminación, de desilicación o de intercambio. La preparación y el o los tratamientos, así como la dotación de forma, de la zeolita pueden de este modo constituir una etapa de la preparación de estos catalizadores.

Características de la matriz mineral porosa amorfa o mal cristalizada de tipo óxido

- 5 La matriz mineral porosa, habitualmente amorfa, está en general constituida por al menos un óxido refractario. Dicha matriz es habitualmente seleccionada entre el grupo formado por la alúmina, la sílice, las arcillas, el óxido de titanio, el óxido de boro y la zircona. La matriz puede estar constituida por una mezcla de al menos dos de los óxidos antes citados, por ejemplo la silicoalúmina. Se pueden seleccionar igualmente los aluminatos. Se prefiere utilizar matrices que contengan alúmina, en todas estas formas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo la alúmina gamma.
- 10 Se pueden utilizar también ventajosamente mezclas de alúmina y de sílice y mezclas de alúmina y de silicoalúmina.
- La invención se relaciona igualmente con un procedimiento de hidrocrqueo y un procedimiento de hidrotratamiento de cargas hidrocarbonadas con dicho catalizador.
- 15 Preparación del catalizador
- Un procedimiento preferido de preparación del catalizador según la presente invención comprende las etapas siguientes:
- 20 La zeolita IZM-2 utilizada según la invención puede ser introducida según cualquier método conocido por el experto en la materia, y ello en cualquier estadio de la preparación del soporte o del catalizador. La zeolita IZM-2 utilizada según la invención está al menos en parte en forma hidrógeno (H^+) o amonio (NH_4^+), tal como se ha descrito anteriormente.
- 25 La zeolita puede estar, sin que ello sea limitativo, por ejemplo en forma de polvo, polvo triturado, suspensión o suspensión que ha sufrido un tratamiento de desaglomeración. Así, por ejemplo, la zeolita puede ser puesta en suspensión acidulada o no a una concentración ajustada al contenido final en zeolita contemplado sobre el soporte. Se mezcla entonces esta suspensión, habitualmente llamada una barbotina, con los precursores de la matriz.
- 30 Según un modo de preparación preferido, se puede introducir la zeolita cuando se da forma al soporte con los elementos que constituyen la matriz. Por ejemplo, según este modo preferido de la presente invención, la zeolita IZM-2 es añadida a un gel húmedo de alúmina en el curso de la etapa de dotación de forma del soporte.
- 35 Uno de los métodos preferidos para dar forma al soporte en la presente invención consiste en amasar al menos una zeolita IZM-2 con un gel húmedo de alúmina durante varias decenas de minuto y en pasar luego la pasta así obtenida a través de una hilera para formar extrusionados de un diámetro comprendido entre 0,4 y 4 mm.
- Según otro modo de preparación preferido, se puede introducir la zeolita en el curso de la síntesis de la matriz. Por ejemplo, según este modo preferido de la presente invención, se añade la zeolita IZM-2 en el curso de la síntesis de la matriz de silicoalúmina; se puede añadir la zeolita a una mezcla compuesta por un compuesto de alúmina en medio ácido con un compuesto de sílice totalmente soluble.
- 40 Se puede dar forma al soporte por cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Se puede realizar la dotación de forma, por ejemplo, por extrusión, por formación de pastillas, por el método de la coagulación en gota (oil-drop), por granulación en bandeja giratoria o por cualquier otro método bien conocido por el experto en la materia.
- 45 Se puede efectuar al menos una calcinación después de una cualquiera de las etapas de la preparación. Se efectúa habitualmente el tratamiento de calcinación bajo aire a una temperatura de al menos $150^{\circ}C$, preferentemente al menos $300^{\circ}C$, más preferiblemente entre aproximadamente 350 y $1.000^{\circ}C$.
- 50 Los elementos de los grupos VIB, y eventualmente los elementos del grupo VIII excluyendo el platino y el paladio, y eventualmente los seleccionados entre el fósforo, el boro y el silicio, y eventualmente los elementos de los grupos VB y VIIB, pueden ser eventualmente introducidos, en todo o en parte, en cualquier etapa de la preparación, en el curso de la síntesis de la matriz, preferentemente cuando se da forma al soporte, o muy preferiblemente después de dar forma al soporte, por cualquier método conocido por el experto en la técnica. Pueden ser introducidos después de dar forma al soporte, y esto después o antes del secado y la calcinación del soporte.
- 55 Según un modo preferido de la presente invención, se puede introducir todo o parte de los elementos de los grupos VIB, y eventualmente los elementos del grupo VIII excluyendo el platino y el paladio, y eventualmente los seleccionados entre el fósforo, el boro y el silicio, y eventualmente los elementos de los grupos VB y VIIB, en el curso de la dotación de forma del soporte, por ejemplo en la etapa de amasado de la zeolita IZM-2 con un gel de alúmina húmedo.
- 60

- 5 Según otro modo preferido de la presente invención, se puede introducir todo o parte de los elementos de los grupos VIB, y eventualmente los elementos del grupo VIII excluyendo el platino y el paladio, y eventualmente los seleccionados entre el fósforo, el boro y el silicio, y eventualmente los elementos de los grupos VB y VIIB, por una o más operaciones de impregnación del soporte dotado de forma y calcinado, por una solución que contiene los precursores de estos elementos. Preferiblemente, se impregna el soporte mediante una solución acuosa. Se efectúa preferentemente la impregnación del soporte por el método de impregnación llamada "en seco", bien conocida por el experto en la materia.
- 10 En caso de que el catalizador de la presente invención contenga un metal del grupo VIII excluyendo el platino y el paladio, los metales del grupo VIII son preferentemente introducidos mediante una o más operaciones de impregnación del soporte dotado de forma y calcinado, después de los del grupo VIB o al mismo tiempo que estos últimos.
- 15 Según otro modo preferido de la presente invención, se puede realizar también el depósito de boro y de silicio simultáneamente utilizando, por ejemplo, una solución que contenga una sal de boro y un compuesto de silicio de tipo silicona.
- 20 La impregnación del niobio puede ser facilitada por adición de ácido oxálico y eventualmente de oxalato de amonio a las soluciones de oxalato de niobio. Se pueden utilizar otros compuestos para mejorar la solubilidad y facilitar la impregnación del niobio, como es bien sabido por el experto en la técnica.
- 25 Cuando se introduce al menos un elemento dopante, P y/o B y/o Si, se pueden determinar su reparto y su localización por técnicas tales como la microsonda de Castaing (perfil de reparto de los diversos elementos), la microscopía electrónica por transmisión acoplada a un análisis X de los componentes del catalizador, o también el establecimiento de una cartografía de reparto de los elementos presentes en el catalizador por microsonda electrónica.
- 30 Es interesante preparar catalizadores que presenten concentraciones homogéneas C_{Mo} , C_{Ni} , C_W y C_P a lo largo del extrusionado. Es también interesante preparar catalizadores que presenten concentraciones C_{Mo} , C_{Ni} , C_W y C_P en el corazón y en la periferia diferentes. Estos catalizadores presentan perfiles de reparto llamados en «cubeta» o en «cúpula». Otro tipo de reparto es el de en corteza, donde los elementos de la fase activa se reparten en la superficie. En general, la razón corazón/borde de las concentraciones C_{Mo} , C_{Ni} , C_W y C_P está comprendida entre 0,1 y 3. En una variante de la invención, está comprendida entre 0,8 y 1,2. En otra variante de la invención, la razón corazón/borde de las concentraciones C_P está comprendida entre 0,3 y 0,8.
- 35 Por ejemplo, entre las fuentes de molibdeno y de tungsteno, se pueden utilizar los óxidos e hidróxidos, los ácidos molíbdicos y túngsticos y sus sales, en particular las sales de amonio tales como el molibdato de amonio, el heptamolibdato de amonio, el tungstato de amonio, el ácido fosfomolíbdico, el ácido fosfotúngstico y sus sales, el ácido silicomolíbdico, el ácido silicotúngstico y sus sales. Se utilizan preferentemente los óxidos y las sales de amonio, tales como el molibdato de amonio, el heptamolibdato de amonio y el tungstato de amonio.
- 40 Las fuentes de elementos del grupo VIII no nobles que pueden ser utilizadas son bien conocidas por el experto en la técnica. Por ejemplo, para los metales no nobles, se utilizarán los nitratos, los sulfatos, los hidróxidos, los fosfatos, los haluros como, por ejemplo, los cloruros, los bromuros y los fluoruros, y los carboxilatos como, por ejemplo, los acetatos y los carbonatos.
- 45 La fuente de fósforo preferida es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , pero son igualmente convenientes sus sales y ésteres, como los fosfatos de amonio. Se puede introducir el fósforo, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido fosfórico y un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno, tal como el amoníaco, las aminas primarias y secundarias, las aminas cíclicas, los compuestos de la familia de la piridina y de las quinoleínas y los compuestos de la familia del pirrol. Se pueden emplear los ácidos tungstofosfórico o tungstomolíbdico.
- 50 Se ajusta el contenido en fósforo, sin que ello limite el alcance de la invención, de tal manera que se forme un compuesto mixto en solución y/o sobre el soporte, por ejemplo tungsteno-fósforo o molibdeno-tungsteno-fósforo. Estos compuestos mixtos pueden ser heteropolianiones. Estos compuestos pueden ser heteropolianiones de Anderson, por ejemplo. El contenido másico en fósforo calculado en la forma P_2O_5 está comprendido entre el 0,01 y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 4% en peso y más preferiblemente entre el 0,2 y 2% en peso, y aún más preferiblemente entre el 0,2 y el 1% en peso.
- 55 La fuente de boro puede ser el ácido bórico, preferentemente el ácido ortobórico H_3BO_3 , el biberato o el pentaborato de amonio, el óxido de boro y los ésteres bóricos. El boro puede ser, por ejemplo, introducido en forma de una mezcla de ácido bórico, de agua oxigenada y de un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno, tal como el amoníaco, las aminas primarias y secundarias, las aminas cíclicas, los compuestos de la familia de la piridina y de
- 60

las quinoleínas y los compuestos de la familia del pirrol. Se puede introducir el boro, por ejemplo, mediante una solución de ácido bórico en una mezcla agua/alcohol.

Se pueden emplear numerosas fuentes de silicio. Así, se pueden utilizar el ortosilicato de etilo $\text{Si}(\text{OEt})_4$, los siloxanos, los polisiloxanos, las siliconas, las emulsiones de siliconas y los silicatos de haluros, como el fluorosilicato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ o el fluorosilicato de sodio Na_2SiF_6 . También se pueden emplear ventajosamente el ácido silicomolibdico y sus sales y el ácido silicotúngstico y sus sales. Se puede añadir el silicio, por ejemplo, por impregnación de silicato de etilo en solución en una mezcla agua/alcohol. Se puede añadir el silicio, por ejemplo, por impregnación de un compuesto de silicio de tipo silicona o el ácido silícico en suspensión en agua.

Las fuentes de elemento del grupo VB que pueden ser utilizadas son bien conocidas por el experto en la técnica. Por ejemplo, entre las fuentes de niobio, se pueden utilizar los óxidos, tales como el pentaóxido de diniobio Nb_2O_5 , el ácido nióbico $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los hidróxidos de niobio y los polioxoniobatos, los alcóxidos de niobio de fórmula $\text{Nb}(\text{OR})_3$, donde R1 es un radical alquilo, el oxalato de niobio $\text{NbO}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$ y el niobato de amonio. Se utilizan preferentemente el oxalato de niobio o el niobato de amonio.

Las fuentes de elementos del grupo VIIA que pueden ser utilizadas son bien conocidas por el experto en la técnica. Por ejemplo, se pueden introducir los aniones fluoruro en forma de ácido fluorhídrico o de sus sales. Estas sales se forman con metales alcalinos, amonio o un compuesto orgánico. En este último caso, la sal se forma ventajosamente en la mezcla de reacción por reacción entre el compuesto orgánico y el ácido fluorhídrico. Es también posible utilizar compuestos hidrolizables que puedan liberar aniones fluoruro en agua, como el fluorosilicato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y el tetrafluoruro de silicio SiF_4 o de sodio Na_2SiF_6 . Se puede introducir el flúor, por ejemplo, por impregnación de una solución acuosa de ácido fluorhídrico o de fluoruro de amonio.

Los catalizadores utilizados según la invención tienen la forma de esferas o de extrusionados. Es, sin embargo, ventajoso que el catalizador se presente en forma de extrusionados de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o no), cilíndricas retorcidas, multilobuladas (2, 3, 4 ó 5 lóbulos, por ejemplo) o anulares. La forma cilíndrica es preferiblemente utilizada, pero se puede utilizar cualquier otra forma. Los catalizadores según la invención pueden eventualmente ser fabricados y empleados en forma de polvo triturado, de tabletas, de anillos, de esferas o de ruedas.

Según la invención, los metales del grupo VIB y/o del grupo VIII del catalizador de la presente invención están presentes en forma de sulfuro, siendo descrito el tratamiento de sulfuración más adelante.

La invención se relaciona igualmente con un procedimiento de hidrocrqueo de cargas hidrocarbonadas con dichos catalizadores.

Procedimientos de hidrocrqueo

La invención se relaciona también con los procedimientos para el tratamiento de las fracciones hidrocarbonadas que utilizan el catalizador según la invención.

Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidroconversión, así como con un procedimiento para el hidrotreatmento de cargas hidrocarbonadas, que utilizan el catalizador según la invención.

El procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidroconversión y el procedimiento de hidrotreatmento según la invención operan en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200°C , bajo una presión superior a 1 MPa, estando comprendida la velocidad espacial entre $0,1$ y 20 h^{-1} , y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la razón volumétrica litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo esté comprendida entre 80 y 5.000 l/l.

Los catalizadores según la invención son ventajosamente utilizados para el hidrocrqueo y/o la hidroconversión de fracciones hidrocarbonadas.

Los catalizadores según la invención pueden ser utilizados para el hidrotreatmento de cargas hidrocarbonadas; dicho procedimiento de hidrotreatmento puede situarse, solo o secuencia arriba de un procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidroconversión, sobre un catalizador de hidrocrqueo a base de zeolita o de alúmina-silíce, que incluye preferentemente níquel y tungsteno.

Sulfuración de los catalizadores

Según la invención y con anterioridad a la inyección de la carga, se someten los catalizadores utilizados en el procedimiento según la presente invención previamente a un tratamiento de sulfuración que permite transformar, al

menos en parte, las especies metálicas en sulfuro antes de su contacto con la carga que se ha de tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por el experto en la técnica y puede ser efectuado por cualquier método ya descrito en la literatura, ya sea *in situ*, es decir, en el reactor, ya sea *ex situ*.

5 Un método clásico de sulfuración bien conocido por el experto en la técnica consiste en calentar el catalizador en presencia de hidrógeno sulfurado (puro o, por ejemplo, bajo flujo de una mezcla de hidrógeno/hidrógeno sulfurado) a una temperatura comprendida entre 150 y 800°C, preferentemente entre 250 y 600°C, generalmente en una zona de reacción de lecho atravesado.

10 Cargas

Se pueden tratar cargas muy variadas mediante los procedimientos según la invención antes descritos. Generalmente, contienen al menos un 20% en volumen y con frecuencia al menos un 80% en volumen de compuestos que hierven por encima de 340°C.

15 La carga puede ser, por ejemplo, LCO (Light Cycle Oil (gasóleos ligeros procedentes de una unidad de craqueo catalítico)), destilados atmosféricos o destilados a vacío, por ejemplo gasóleos procedentes de la destilación directa del crudo o de unidades de conversión tales como el FCC, el coquizador o la viscorreducción, así como cargas procedentes de unidades de extracción de aromáticos de las bases de aceite lubricante o procedentes del desparafinado con solvente de las bases de aceite lubricante, o también destilados procedentes de procedimientos de desulfuración o de hidroconversión en lecho fijo o en lecho burbujeante de RAT (residuos atmosféricos) y/o de RSV (residuos a vacío) y/o de aceites desasfaltados, o también la carga puede ser un aceite desasfaltado, o también cualquier mezcla de las cargas anteriormente citadas. La lista anterior no es limitativa. Las parafinas procedentes del procedimiento Fischer-Tropsch quedan excluidas. En general, las cargas tienen un punto de ebullición T5 superior a 340°C, y mejor aún superior a 370°C, es decir, que un 95% de los compuestos presentes en la carga tienen un punto de ebullición superior a 340°C, y mejor aún superior a 370°C.

30 El contenido en nitrógeno de las cargas tratadas en los procedimientos según la invención es habitualmente superior a 500 ppm en peso, preferentemente comprendido entre 500 y 10.000 ppm en peso, más preferiblemente entre 700 y 4.000 ppm en peso y aún más preferiblemente entre 1.000 y 4.000 ppm en peso. El contenido en azufre de las cargas tratadas en los procedimientos según la invención está habitualmente comprendido entre el 0,01 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,2 y el 4% en peso y aún más preferiblemente entre el 0,5 y el 3% en peso.

35 La carga puede eventualmente contener metales. El contenido acumulado en níquel y vanadio de las cargas tratadas en los procedimientos según la invención es preferentemente inferior a 1 ppm en peso.

El contenido en asfaltenos es generalmente inferior a 3.000 ppm en peso, preferiblemente inferior a 1.000 ppm en peso, aún más preferiblemente inferior a 200 ppm en peso.

40 Lechos de guardia

45 En caso de que la carga contenga compuestos de tipo resina y/o asfalteno, es ventajoso hacer pasar previamente la carga sobre un lecho de catalizador o de adsorbente diferente del catalizador de hidro craqueo y/o de hidroconversión o de hidrot ratamiento. Los catalizadores o lechos de guardia utilizados según la invención tienen la forma de esferas o de extrusionados. Es, sin embargo, ventajoso que el catalizador se presente en forma de extrusionados de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o no), cilíndricas retorcidas, multilobuladas (2, 3, 4 ó 5 lóbulos, por ejemplo) o anulares. La forma cilíndrica es utilizada de manera preferida, pero se puede utilizar cualquier otra forma.

50 Con el fin de remediar la presencia de contaminantes y/o de venenos en la carga, los catalizadores de guardia pueden, en otro modo de realización preferido, tener formas geométricas más particulares con el fin de aumentar su fracción de vacío. La fracción de vacío de estos catalizadores está comprendida entre 0,2 y 0,75. Su diámetro exterior puede variar entre 1 y 35 mm. Entre las formas particulares posibles, sin que esta lista sea limitativa, citamos: los cilindros huecos, los anillos huecos, los anillos de Raschig, los cilindros huecos dentados, los cilindros huecos almenados, las ruedas de carretas pentaring, los cilindros con múltiples agujeros, etc.

55 Estos catalizadores o lechos de guardia pueden haber sido impregnados por una fase activa o no. Preferiblemente, los catalizadores son impregnados por una fase hidro-deshidrogenante. Muy preferiblemente, se utiliza la fase CoMo o NiMo.

60 Estos catalizadores o lechos de guardia pueden presentar macroporosidad. Los lechos de guardia pueden estar comercializados por Norton-Saint-Gobain, por ejemplo los lechos de guardia MacroTrap®. Los lechos de guardia pueden estar comercializados por Axens en la familia ACT: ACT077, ACT935, ACT961, o HMC841, HMC845,

HMC941 o HMC945. Puede ser particularmente ventajoso superponer estos catalizadores en al menos dos lechos diferentes de alturas variables. Los catalizadores que tienen el índice más alto de vacío son preferentemente utilizados en el o los primeros lechos catalíticos a la entrada del reactor catalítico. Puede ser también ventajoso utilizar al menos dos reactores diferentes para estos catalizadores.

5

Los lechos de guardia preferidos según la invención son los HMC y el ACT961.

Condiciones operativas

Las condiciones operativas, tales como temperatura, presión, índice de reciclado de hidrógeno y velocidad espacial horaria, podrán ser muy variables en función de la naturaleza de la carga, de la calidad de los productos deseados y de las instalaciones de las que dispone el refinador. El catalizador de hidrocrqueo/hidroconversión o de hidrotreatmento es generalmente puesto en contacto, en presencia de hidrógeno, con las cargas descritas anteriormente a una temperatura superior a 200°C, frecuentemente comprendida entre 250 y 480°C, ventajosamente entre 320 y 450°C, preferentemente entre 330 y 435°C, bajo una presión superior a 1 MPa, frecuentemente comprendida entre 2 y 25 MPa, preferiblemente entre 3 y 20 MPa, estando comprendida la velocidad espacial entre 0,1 y 20 h⁻¹ y preferentemente entre 0,1 y 6 h⁻¹, preferentemente entre 0,2 y 3 h⁻¹, y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la razón volúmica litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo esté comprendida entre 80 y 5.000 UL y más frecuentemente entre 100 y 2.000 UL.

20

Estas condiciones operativas utilizadas en los procedimientos según la invención permiten generalmente alcanzar conversiones por pase, en productos que tienen puntos de ebullición inferiores a 340°C, y mejor inferiores a 370°C, superiores al 15% en peso y aún más preferiblemente comprendidas entre el 20 y el 95% en peso.

Modos de realización

Los procedimientos de hidrocrqueo y/o hidroconversión que utilizan los catalizadores según la invención cubren los ámbitos de presión y de conversión que van del hidrocrqueo suave al hidrocrqueo a alta presión. Se entiende por hidrocrqueo suave un hidrocrqueo que conduce a conversiones moderadas, generalmente inferiores al 40%, y que funciona a baja presión, generalmente entre 2 MPa y 6 MPa.

30

El catalizador de la presente invención puede ser utilizado solo, en uno sólo o en varios lechos catalíticos en lecho fijo, en uno o más reactores, en un esquema de hidrocrqueo llamado en una etapa, con o sin reciclado líquido de la fracción no convertida, eventualmente en asociación con un catalizador de hidrorrefinado situado secuencia arriba del catalizador de la presente invención.

35

El catalizador de la presente invención puede ser utilizado solo, en uno sólo o en varios reactores en lecho burbujeante, en un esquema de hidrocrqueo llamado en una etapa, con o sin reciclado líquido de la fracción no convertida, eventualmente en asociación con un catalizador de hidrorrefinado situado en un reactor en lecho fijo o en lecho burbujeante secuencia arriba del catalizador de la presente invención.

40

El lecho burbujeante se opera con recuperación del catalizador usado y adición diaria de catalizador nuevo con el fin de conservar una actividad del catalizador estable.

Procedimiento llamado en una etapa

El hidrocrqueo llamado en una etapa lleva, en primer lugar y de forma general un hidrorrefinado impulsado, que tiene como objetivo realizar una hidrodeshidrogenación y una desulfuración impulsadas de la carga antes de enviar ésta al catalizador de hidrocrqueo propiamente dicho, en particular en caso de que éste lleve una zeolita. Este hidrorrefinado impulsado de la carga no conlleva más que una conversión limitada de la carga, en fracciones más ligeras, que resulta insuficiente y debe, pues, completarse sobre el catalizador de hidrocrqueo más activo. Sin embargo, hay que hacer notar que no interviene ninguna separación entre los dos tipos de catalizadores. Se inyecta la totalidad del efluente a la salida del reactor sobre el catalizador de hidrocrqueo propiamente dicho, y no es hasta después que se realiza una separación de los productos formados. Esta versión del hidrocrqueo, también llamada "Once Through", posee una variante que presenta un reciclado de la fracción no convertida hacia el reactor con vistas a una conversión más impulsada de la carga.

55

Procedimiento llamado en una etapa en lecho fijo

Para los catalizadores de bajo contenido en sílice, los contenidos ponderales en sílice del soporte que entra en la composición del catalizador están comprendidos entre el 5 y el 30% y preferentemente entre el 5 y el 20%.

60

Para los catalizadores de alto contenido en sílice, los contenidos ponderales en sílice del soporte que entra en la

composición del catalizador están comprendidos entre el 20 y el 80% y preferentemente entre el 30 y el 60%.

En caso de que el catalizador según la presente invención sea utilizado secuencia arriba de un catalizador zeolítico de hidrocrqueo, por ejemplo a base de zeolita Y, se utilizará ventajosamente un catalizador que presente un bajo contenido ponderal en sílice tal como se ha definido anteriormente. También se podrá utilizar ventajosamente en asociación con un catalizador de hidrorrefinado, estando este último situado secuencia arriba del catalizador de la presente invención.

Cuando se utiliza el catalizador según la presente invención secuencia arriba de un catalizador de hidrocrqueo a base de alúmina-sílice o a base de zeolita, en el mismo reactor en lechos catalíticos distintos o en reactores distintos, la conversión es generalmente (o preferentemente) inferior al 50% en peso y preferiblemente inferior al 40% en peso.

Se puede utilizar el catalizador según la invención secuencia arriba o secuencia abajo del catalizador zeolítico. Secuencia abajo del catalizador zeolítico, permite craquear los HPA. Por HPA, se entienden los hidrocarburos poliaromáticos, tales como los especialmente descritos en la obra "Hydrocracking, Science and Technology" de J. Scherzer, Ediciones M. Dekker Incorporated, 1996.

Procedimiento llamado en una etapa en lecho burbujeante

Se puede utilizar el catalizador según la invención solo en uno o más reactores. En el marco de tal procedimiento, se podrán utilizar ventajosamente varios reactores en serie, estando precedidos el o los reactores en lecho burbujeante que contienen el catalizador según la invención de uno o más reactores que contienen al menos un catalizador de hidrorrefinado en lecho fijo o en lecho burbujeante.

Cuando se utiliza el catalizador según la presente invención secuencia abajo de un catalizador de hidrorrefinado, la conversión de la fracción de la carga ocasionada por este catalizador de hidrorrefinado es generalmente (o preferentemente) inferior al 30% en peso y preferiblemente inferior al 25%.

Procedimiento llamado en una etapa en lecho fijo con separación intermedia

Se puede utilizar también el catalizador según la presente invención en un procedimiento de hidrocrqueo llamado en una etapa que lleva una zona de hidrorrefinado, una zona que permite la eliminación parcial del amoníaco, por ejemplo por un destello caliente, y una zona que lleva un catalizador de hidrocrqueo. Este procedimiento de hidrocrqueo de cargas hidrocarbonadas en una etapa para la producción de destilados medios y eventualmente de bases de aceites lleva al menos una primera zona de reacción de hidrorrefinado y al menos una segunda zona de reacción, en la cual se opera el hidrocrqueo de al menos una parte del efluente de la primera zona de reacción. Este procedimiento conlleva igualmente una separación incompleta del amoníaco del efluente que sale de la primera zona. Esta separación es ventajosamente efectuada por medio de un destello caliente intermedio. Se realiza el hidrocrqueo operado en la segunda zona de reacción en presencia de amoníaco en cantidad inferior a la cantidad presente en la carga, preferentemente inferior a 1.500 ppm en peso, más preferiblemente inferior a 1.000 ppm en peso y aún más preferiblemente inferior a 800 ppm en peso de nitrógeno. Se utiliza el catalizador de la presente invención preferentemente en la zona de reacción de hidrocrqueo en asociación o no con un catalizador de hidrorrefinado situado secuencia arriba del catalizador de la presente invención.

Se puede utilizar igualmente el catalizador según la invención en la primera zona de reacción en pretratamiento conversor, solo o en asociación con un catalizador de hidrorrefinado clásico, situado secuencia arriba del catalizador según la invención, en uno o más lechos catalíticos, en uno o más reactores.

Procedimiento de hidrocrqueo llamado en una etapa con hidrorrefinado preliminar sobre catalizador de baja acidez.

El catalizador según la invención puede ser utilizado en un procedimiento de hidrocrqueo que comprende:

- una primera zona de reacción de hidrorrefinado en la que la carga contacta con al menos un catalizador de hidrorrefinado que presenta en la prueba estándar de actividad, definida en la patente francesa n° 2.840.621, un índice de conversión del ciclohexano inferior al 10% en masa;
- una segunda zona de reacción de hidrocrqueo en la que una parte al menos del efluente procedente de la etapa de hidrorrefinado contacta con al menos un catalizador de hidrocrqueo que presenta en la prueba estándar de actividad un índice de conversión del ciclohexano superior al 10% en masa, estando presente el catalizador según la invención en al menos una de las dos zonas de reacción.

La proporción del volumen catalítico de catalizador de hidrorrefinado representa generalmente de un 20 a un 45% del volumen catalítico total.

Se introduce el efluente procedente de la primera zona de reacción al menos en parte, preferentemente en su totalidad, en la segunda zona de reacción de dicho procedimiento. Se puede realizar una separación intermedia de los gases como se ha descrito anteriormente.

5 Se somete el efluente de salida de la segunda zona de reacción a una separación llamada final (por ejemplo por destilación atmosférica eventualmente seguida de una destilación a vacío), para separar los gases. Se obtiene al menos una fracción líquida residual, que contiene esencialmente productos cuyo punto de ebullición es generalmente superior a 340°C, que puede ser al menos en parte reciclada secuencia arriba de la segunda zona de reacción del procedimiento según la invención, y preferentemente secuencia arriba del catalizador de hidrocrqueo a base de alúmina-sílice, con un objetivo de producción de destilados medios.

10 La conversión en productos que tienen puntos de ebullición inferiores a 340°C, o también inferiores a 370°C, es de al menos el 50% en peso.

15 Procedimiento llamado en dos etapas

En un esquema de hidrocrqueo llamado en dos etapas con separación intermedia entre las dos zonas de reacción, en una etapa dada, el catalizador de la presente invención puede ser utilizado en uno o en los dos reactores en asociación o no con un catalizador de hidrorrefinado situado secuencia arriba del catalizador de la presente invención.

20 El hidrocrqueo en dos etapas lleva una primera etapa que tiene por objetivo, como en el procedimiento "en una etapa", realizar el hidrorrefinado de la carga, pero también alcanzar una conversión de esta última del orden, en general, del 40 al 60%. El efluente procedente de la primera etapa sufre a continuación una separación (destilación) generalmente denominada separación intermedia, que tiene por objetivo separar los productos de conversión de la fracción no convertida. En la segunda etapa de un procedimiento de hidrocrqueo en dos etapas, sólo se trata la fracción de la carga no convertida en la primera etapa. Esta separación permite a un procedimiento de hidrocrqueo en dos etapas ser más selectivo en destilados medios (queroseno + diésel) que un procedimiento en una etapa. En efecto, la separación intermedia de los productos de conversión evita su "sobrecraqueo" en nafta y gas en la segunda etapa sobre el catalizador de hidrocrqueo. Por otra parte, hay que hacer notar que la fracción no convertida de la carga tratada en la segunda etapa contiene, en general, contenidos muy bajos en NH₃, así como en compuestos nitrogenados orgánicos, en general menos de 20 ppm en peso, incluso menos de 10 ppm en peso.

35 Las configuraciones de lechos catalíticos en lecho fijo o en lecho burbujeante descritas en el caso de un procedimiento llamado en una etapa pueden ser utilizadas en la primera etapa de un esquema llamado en dos etapas, ya se utilice el catalizador según la invención solo o en asociación con un catalizador de hidrorrefinado clásico.

40 Para los procedimientos llamados en una etapa y para la primera etapa de los procedimientos de hidrocrqueo en dos etapas, los catalizadores preferidos según la invención son los catalizadores dopados a base de elementos del grupo VIII no nobles, aún más preferiblemente los catalizadores a base de níquel y de tungsteno, siendo el fósforo el elemento dopante preferido.

45 Los catalizadores utilizados en la segunda etapa de los procedimientos de hidrocrqueo en dos etapas son preferentemente los catalizadores dopados a base de elementos nobles del grupo VIII, aún más preferiblemente los catalizadores a base de platino y/o de paladio, siendo el fósforo el elemento dopante preferido.

Hidrotratamiento/hidrorrefinado de cargas hidrocarbonadas según la invención

50 Los catalizadores según la invención son utilizados para el hidrotratamiento y el hidrorrefinado de cargas hidrocarbonadas tales como las fracciones del petróleo, las fracciones procedentes del carbón o los hidrocarburos producidos a partir del gas natural, y más particularmente para la hidrogenación, la hidrosulfuración, la hidrosulfuración, la hidrosulfuración, la hidrosulfuración y la hidrosulfuración de cargas hidrocarbonadas que contienen compuestos aromáticos y/u olefínicos y/o nafténicos y/o parafínicos, conteniendo dichas cargas eventualmente metales y/o nitrógeno y/u oxígeno y/o azufre.

Más particularmente, las cargas empleadas en los procedimientos de hidrotratamiento son gasolinas, gasóleos, gasóleos a vacío, residuos atmosféricos, residuos a vacío, destilados atmosféricos, destilados a vacío, fueles pesados, aceites, ceras y parafinas, aceites usados, residuos o crudos desasfaltados, cargas procedentes de los procedimientos de conversiones térmicas o catalíticas y sus mezclas. Contienen, en general, heteroátomos tales como el azufre, el oxígeno y el nitrógeno y/o al menos un metal.

Como se ha recordado anteriormente, los catalizadores de la invención pueden ser utilizados en un gran número de

aplicaciones de hidrorrefinado o de hidrotreamiento. Las condiciones operativas que pueden ser aplicadas en estos procedimientos son habitualmente: una temperatura de 200 a 450°C, preferiblemente de entre 250 y 440°C, una presión de 1 a 25 MPa, preferiblemente de entre 1 y 18 MPa, una velocidad volúmica horaria de 0,1 a 20 h⁻¹, preferiblemente de entre 0,2 y 5 h⁻¹, y una razón hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medida en las condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida generalmente de 80 UL a 5.000 UL y más frecuentemente de 100 UL a 2.000 UL.

Ejemplos

10 **Ejemplo 1:** Preparación de la zeolita IZM-2 utilizada en el catalizador según la invención.

15 La preparación de la zeolita IZM-2 utilizada en el catalizador según la invención pasa primeramente por la preparación de su agente estructurante, el dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano. Se añaden 50 g de 1,6-dibromohexano (0,20 moles, 99%, Alfa Aesar) a un matraz de 1 l que contiene 50 g de N-metilpiperidina (0,51 moles, 99%, Alfa Aesar) y 200 ml de etanol. Se agita el medio de reacción y se lleva a reflujo durante 5 h. Se enfría luego la mezcla a temperatura ambiente y se filtra después. Se vierte la mezcla en 300 ml de éter dietílico frío y se filtra después el precipitado formado y se lava con 100 ml de éter dietílico. Se recristaliza el sólido obtenido en una mezcla etanol/éter. Se seca el sólido obtenido a vacío durante 12 h. Se obtienen 71 g de un sólido blanco (es decir, un rendimiento del 80%). El producto posee el espectro de ¹H RMN esperado. ¹H RMN (D₂O, ppm/TMS): 1,27 (4H,m); 1,48 (4H,m); 1,61 (4H,m); 1,70 (8H,m); 2,85 (6H,s); 3,16 (12H,m).

20 Se realiza entonces la preparación de un sólido IZM-2 utilizado en el catalizador según la invención de la manera siguiente: se incorporan 20,269 g de una suspensión coloidal de sílice, conocida bajo el término comercial Ludox AS-40, comercializada por Aldrich, a una solución compuesta por 0,32 g de aluminato de sodio (Carlo Erba), 0,634 g de sosa (Prolabo), 9,95 g de dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano y 68,82 g de agua desionizada. La composición molar de la mezcla es la siguiente: SiO₂; 0,0125 Al₂O₃; 0,08 Na₂O; 0,17 dibromuro de 1,6-bis(metilpiperidinio)hexano; 33,33 H₂O. Se agita la mezcla vigorosamente durante media hora. Se transfiere entonces la mezcla, tras homogeneización, a un autoclave. Se calienta el autoclave durante 9 días a 170°C bajo agitación (250 rpm). Se filtra el producto cristalizado obtenido, se lava con agua desionizada (para alcanzar un pH neutro) y se seca después durante una noche a 100°C. Se introduce luego el sólido en un horno de mufla, donde se realiza la calcinación: el ciclo de calcinación comprende una subida de temperatura hasta 200°C, una meseta a 200°C mantenida durante 2 horas, una subida de temperatura hasta 550°C seguida de una meseta a 550°C mantenida durante 8 horas y luego un retorno a la temperatura ambiente. Se analizó el producto sólido calcinado por difracción de los rayos X y se identificó como constituido por sólido IZM-2.

35 **Ejemplo 2:** Preparación de un soporte que contiene una zeolita H-IZM-2 utilizada en el catalizador según la invención.

40 Se fabricó un soporte de catalizador según la invención que contenía una zeolita IZM-2 en gran cantidad para poder preparar diferentes catalizadores a base del mismo soporte. La zeolita IZM-2, que se prepara según el ejemplo 1, posee una razón Si/Al atómica global igual a 29,8 y una razón atómica Na/Al igual a 0,25.

45 Se somete esta zeolita IZM-2 a cuatro intercambios iónicos en una solución de NH₄NO₃ 10N, a aproximadamente 100°C durante 4 horas por cada intercambio. El sólido así obtenido es referenciado como NH₄-IZM-2 y posee una razón Si/Al = 29,8 y una razón Na/Al = 0,013.

50 Se fabrica un soporte de catalizador según la invención que contiene una zeolita IZM-2 de la forma siguiente: se mezclan 19,5 g de la zeolita NH₄-IZM-2 con 80,5 g de una matriz compuesta por boehmita tabular ultrafina o gel de alúmina comercializada bajo la denominación SB3 por la sociedad Condea Chemie GmbH. Se mezcla entonces esta mezcla de polvo con una solución acuosa que contiene ácido nítrico al 66% en peso (7% en peso de ácido por gramo de gel seco) y se amasa después durante 15 minutos. Se extruye entonces la pasta amasada a través de una hilera de 1,2 mm de diámetro. Se calcinan luego los extrusionados a 500°C durante 2 horas bajo aire. Tras calcinación a 500°C, la zeolita está ahora en forma protónica H-IZM-2 y los soportes Al-IZM-2 están terminados.

55 **Ejemplo 3:** Preparación de catalizadores según la invención que contienen una zeolita IZM-2.

Se impregnan los extrusionados de soporte preparados en el ejemplo 2 en seco mediante una solución de una mezcla de heptamolibdato de amonio y de nitrato de níquel, y se calcinan finalmente bajo aire a 550°C *in situ* en el reactor. En la Tabla 1 se indican los contenidos ponderales en óxidos del catalizador NiMo-Al-IZM-2 obtenidos.

60 Se impregnan los extrusionados de soporte del ejemplo 2 en seco mediante una solución de una mezcla de heptamolibdato de amonio, de nitrato de níquel y de ácido ortofosfórico, y finalmente se calcinan bajo aire a 550°C *in situ* en el reactor. En la Tabla 1 se indican los contenidos ponderales en óxidos del catalizador NiMoP-Al-IZM-2

obtenidos.

Se añade entonces a este catalizador flúor por impregnación de una solución de ácido fluorhídrico diluida para depositar aproximadamente un 1% en peso de flúor. Tras secar durante una noche a 120°C y calcinar a 550°C durante 2 horas bajo aire seco, se obtiene el catalizador NiMoPF-Al-IZM-2. En la Tabla 1 se indican los contenidos ponderales en óxidos del catalizador NiMoPF-IZM-2 obtenidos 1.

Tabla 1: Características de los catalizadores Al-IZM-2 conforme a la invención.

Catalizador	NiMo-Al-IZM-2	NiMoP-Al-IZM-2	NiMoPF-Al-IZM-2
MoO ₃ (% en peso)	14,1	13,4	13,3
NiO (% en peso)	3,2	3,1	3,0
P ₂ O ₅ (% en peso)	-	4,1	4,1
SiO ₂ (%en peso) global	14,7	14,1	14,1
F (% en peso)	-	-	1,0
Complemento hasta el 100% (mayoritariamente compuesto por Al ₂ O ₃ (% en peso)	68,0	65,3	64,5

Ejemplo 4: Preparación de un soporte que contiene una zeolita IZM-2 y una silicoalúmina.

Fabricamos un polvo de silicoalúmina por coprecipitación que tenía una composición de un 2% en peso de SiO₂ y un 98% en peso de Al₂O₃. Se fabricó entonces un soporte de catalizador de hidrocrqueo que contenía esta silicoalúmina y la zeolita NH₄-IZM-2 del ejemplo 1. Para ello, se utiliza un 19,7% en peso de la zeolita NH₄-IZM-2 del ejemplo 1, que se mezcla con un 80,3% en peso de una matriz compuesta por la silicoalúmina preparada anteriormente. Se mezcló entonces esta mezcla de polvo con una solución acuosa que contenía ácido nítrico al 66% (7% en peso de ácido por gramo de gel seco) y se amasó después durante 15 minutos. Tras este amasado, se pasa la pasta obtenida a través de una hilera que tiene orificios cilíndricos de un diámetro igual a 1,4 mm. Se secan entonces los extrusionados durante una noche a 120°C y se calcinan después a 550°C durante 2 horas bajo aire.

Ejemplo 5: Preparación de catalizadores según la invención que contienen una zeolita IZM-2 y una silicoalúmina.

Se impregnan los extrusionados de soporte que contienen una silicoalúmina y una zeolita IZM-2 del ejemplo 3 en seco mediante una solución acuosa de una mezcla de heptamolibdato de amonio, de nitrato de níquel y de ácido ortofosfórico, se secan durante una noche a 120°C bajo aire y finalmente se calcinan bajo aire a 550°C. En la Tabla 2 se indican los contenidos ponderales en óxidos del catalizador NiMoP-SiAl-IZM-2 obtenidos.

Se añade entonces a este catalizador flúor por impregnación de una solución de ácido fluorhídrico diluida para depositar aproximadamente un 1% en peso de flúor. Tras secar durante una noche a 120°C y calcinar a 550°C durante 2 horas bajo aire seco, se obtiene el catalizador NiMoPF-SiAl-IZM-2. En la Tabla 2 se indican los contenidos ponderales en óxidos del catalizador NiMoPF-SiAl-IZM-2 obtenidos.

Tabla 2: Características de los catalizadores SiAl-IZM-2 conforme a la invención.

Catalizador	NiMoP-SiAl-IZM-2	NiMoPF-SiAl-IZM-2
MoO ₃ (% en peso)	13,4	13,3
NiO (% en peso)	2,9	3,0
P ₂ O ₅ (% en peso)	4,2	4,1
F (%en peso)	-	0,9
SiO ₂ (% en peso)	15,6	15,4
Complemento hasta el 100% compuesto mayoritariamente por Al ₂ O ₃ (% en peso)	63,9	63,3

Ejemplo 6: Comparación de los catalizadores en hidrocrqueo de un destilado a vacío.

Se utilizan los catalizadores cuyas preparaciones se describen en los ejemplos precedentes en las condiciones del hidrocrqueo de conversión elevada (60-100%). La carga de petróleo es un destilado a vacío hidrotratado cuyas principales características son dadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Característica de la carga utilizada.

Densidad (20/4)	0,869
Azufre (ppm en peso)	502

Nitrógeno (ppm en peso)	10
Destilación simulada	
punto inicial	298°C
punto 10%	369°C
punto 50%	427°C
punto 90%	481°C
punto final	538°C

5 Se obtuvo esta carga por hidrotreamiento de un destilado a vacío sobre un catalizador HRK558 vendido por la sociedad Axens, que incluye un elemento del grupo VIB y un elemento del grupo VIII depositados sobre alúmina.

15 Se añaden a la carga un 0,6% en peso de anilina y un 2% en peso de disulfuro de dimetilo con el fin de simular las presiones parciales de H₂S y de NH₃ presentes en la segunda etapa de hidrocrackeo. Se inyecta la carga así preparada en la unidad de ensayo de hidrocrackeo, que incluye un reactor en lecho fijo, con circulación ascendente de la carga ("upflow"), en el cual se introducen 80 ml de catalizador. Se sulfura el catalizador mediante una mezcla n-hexano/DMDS + anilina hasta 320°C. Obsérvese que es conveniente cualquier método de sulfuración *in situ* o *ex situ*. Una vez realizada la sulfuración, se puede transformar la carga descrita en la Tabla 3. En la Tabla 4 se dan las condiciones operativas de la unidad de ensayo.

Tabla 4: Condiciones de ensayo de los catalizadores.

25	Presión total	9 MPa
	Catalizador	80 cm ³
	Temperatura	360-420°C
	Caudal de hidrógeno	80 l/h
	Caudal de carga	80 cm ³ /h

30 Se expresan los rendimientos catalíticos por la temperatura que permite alcanzar un nivel de conversión bruta del 70% y por los rendimientos en gasolina y en carburante para reactor (queroseno). Se miden estos rendimientos catalíticos sobre el catalizador después de haber respetado un período de estabilización, generalmente de al menos 48 horas.

35 Se toma la conversión bruta CB igual a:

$$CB = \% \text{ en peso de } 380^{\circ}\text{C menos del efluente}$$

40 representando "380°C menos" la fracción destilada a una temperatura inferior o igual a 380°C.

45 El rendimiento en gasolina (27-150) (a continuación Rdt Gasol) es igual al % en peso de compuestos que tienen un punto de ebullición comprendido entre 27 y 150°C en los efluentes. El rendimiento en carburante para reactor (queroseno, 150-250, a continuación Rdt Quero) es igual al % en peso de compuestos que tienen un punto de ebullición comprendido entre 150 y 250°C en los efluentes. El rendimiento en gasóleo (250-380) es igual al % en peso de compuestos que tienen un punto de ebullición comprendido entre 250 y 380°C en los efluentes.

50 Se fija la temperatura de reacción para alcanzar una conversión bruta CB igual al 70% en peso. En la siguiente Tabla 7, hemos dado la temperatura de reacción y los rendimientos en destilados ligeros y medios para los catalizadores descritos en los ejemplos anteriores.

Tabla 5: Actividades catalíticas de los catalizadores en hidrocrackeo.

	T(°C)	Rdt Gasol (% peso)	Rdt Quero (% peso)	Rdt gasóleo (% peso)
55 NiMo-Al-IZM-2	375	30,7	20,2	16,2
NiMoP-Al-IZM-2	374	30,1	21,4	17,5
NiMoPF-Al-IZM-2	373	30,8	20,7	16,1
NiMoP-SiAl-IZM-2	372	32,3	18,3	15,5
NiMoPF-SiAl-IZM-2	373	31,9	17,6	14,2

60 La Tabla 5 pone en evidencia que los catalizadores que contienen zeolita IZM-2 preparados según el procedimiento de la invención y utilizados en un procedimiento según la invención son activos y dan lugar todos a temperaturas que permiten obtener un nivel de conversión del 70% en peso de conversión en 380°C menos, con rendimientos en destilados elevados y similares.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que comprende:

- 5 - un soporte que incluye al menos un sólido cristalizado IZM-2 que presenta un diagrama de difracción de los rayos X que incluye al menos las rayas inscritas en la tabla siguiente:

	2 zeta (°)	dhkl (Å)	Irel	2 zeta (°)	dhkl (Å)	Irel
10	5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
	7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
	7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
	8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
	10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
15	12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
	14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
	15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
	15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
	16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
20	17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
	18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

- 25 - donde FF = muy fuerte; F = fuerte; m = medio; mf = medio débil; f = débil; ff = muy débil, y que presenta una composición química, expresada sobre una base anhidra, en términos de moles de óxidos, por la fórmula general siguiente: $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_2/nO$, en la cual X representa al menos un elemento tetravalente, Y representa al menos un elemento trivalente y M es al menos un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo de valencia n, representando a y b respectivamente el número de moles de Y_2O_3 y M_2/nO , y a está comprendido entre 0 y 0,5 y b está comprendido entre 0 y 1, y

- 30 - una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIB y/o al menos un elemento hidro-deshidrogenante del grupo VIII no noble de la clasificación periódica, siendo dicho catalizador un catalizador de fase sulfuro.

2. Catalizador según la reivindicación 1, donde X es silicio.

- 35 3. Catalizador según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde Y es aluminio.

4. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el contenido másico en metal(es) del grupo VIB está comprendido entre el 0,1 y 40% en peso con respecto a la masa total del catalizador.

- 40 5. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el contenido másico en metal(es) del grupo VIII no noble(s) está comprendido entre el 0 y el 25% en peso con respecto a la masa total del catalizador.

6. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde los elementos del grupo VIB son seleccionados entre el grupo formado por el tungsteno y el molibdeno, tomados solos o en mezcla.

- 45 7. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde los elementos no nobles del grupo VIII son seleccionados entre el grupo formado por el cobalto y el níquel, tomados solos o en mezcla.

- 50 8. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicho catalizador contiene además un ligante mineral poroso amorfo o mal cristalizado de tipo óxido.

9. Procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidroconversión de cargas hidrocarbonadas que utiliza el catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8.

- 55 10. Procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidroconversión según la reivindicación 9 tal que se realiza según el procedimiento llamado en una etapa.

11. Procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidroconversión según la reivindicación 9 tal que se realiza según el procedimiento llamado en dos etapas.

- 60 12. Procedimiento de hidrotreatmento de cargas hidrocarbonadas que utiliza el catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12 tal que opera en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200°C, bajo una presión superior a 1 MPa, estando comprendida la velocidad espacial entre 0,1 y 20 h⁻¹, y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la razón volúmica litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo esté comprendida entre 80 y 5.000 l/l.

5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, donde las cargas hidrocarbonadas son seleccionadas entre el grupo formado por los LCO (light cycle oil: gasóleos ligeros procedentes de una unidad de craqueo catalítico), los destilados atmosféricos, los destilados a vacío, las cargas procedentes de unidades de extracción de aromáticos de las bases de aceite lubricante o procedentes del desparafinado con solvente de las bases de aceite lubricante, los destilados procedentes de procedimientos de desulfuración o de hidroconversión en lecho fijo o en lecho burbujeante de RAT (residuos atmosféricos) y/o de RSV (residuos a vacío) y/o de aceites desasfaltados y los aceites desasfaltados, solos o en mezcla.

10