

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 819**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/12 (2006.01)
C10G 47/20 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01)
B01J 29/10 (2006.01)
B01J 29/14 (2006.01)
B01J 29/16 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2010 E 10290575 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2319902**

54 Título: **Procedimiento de hidrocraqueo que utiliza una zeolita modificada mediante un tratamiento básico**

30 Prioridad:

10.11.2009 FR 0905404

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2014

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**SIMON, LAURENT y
GUILLON, EMMANUELLE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 447 819 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 hidrocrqueo que utiliza una zeolita modificada mediante un tratamiento básico

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de hidroconversión y, en particular a un procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidrotratamiento que utiliza un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tanto solos o mezclados, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminada que tiene una relación atómica global inicial entre silicio y aluminio comprendida entre 2,5 y 20, una fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red inicial superior al 10%, con respecto al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen de mesoporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno superior a 0,07 ml.g⁻¹, y un parámetro cristalino inicial a₀ de la celdilla unidad comprendido entre 24,38 Å y 24,30 Å, estando dicha zeolita modificada mediante a) una etapa de tratamiento básico que consiste en mezclar dicha zeolita Y desaluminada con una disolución acuosa básica, y al menos una etapa c) de tratamiento térmico, siendo dicho catalizador un catalizador en fase sulfuro.

En particular, la invención se refiere al hidrocrqueo de cargas de hidrocarburos que contengan por ejemplo compuestos aromáticos, y/u olefínicos, y/o nafténicos, y/o parafinados con exclusión de las cargas resultantes del procedimiento de Fischer-Tropsch y que contengan en su caso metales, y/u nitrógeno, y/u oxígeno y/o azufre.

El objetivo del procedimiento de hidrocrqueo es, principalmente, la producción de destilados medios, es decir un corte de queroseno con un punto de ebullición comprendido entre 150 y 250°C, y un corte de gasóleo con un punto de ebullición comprendido entre 250 y 380°C.

Técnica anterior

El hidrocrqueo de cortes petrolíferos pesados es un procedimiento muy importante del refinado que permite producir, a partir de cargas pesadas excedentarias y poco valorizables, fracciones más ligeras tales como gasolinas, combustibles de aviación y gasóleos ligeros que el refinador busca para adaptar su producción a la estructura de la demanda. Algunos procedimientos de hidrocrqueo permiten obtener también un residuo muy puro que puede proporcionar excelentes bases para productos oleosos. Comparado con el craqueo catalítico, el interés del hidrocrqueo catalítico es proporcionar destilados medios de muy buena calidad. En cambio, la gasolina producida tiene un índice de octano mucho menor que la resultante del craqueo catalítico.

El hidrocrqueo 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 el hidrocrqueo de cargas de hidrocarburos puede realizarse en una o dos etapas.

Todos los catalizadores de hidrocrqueo utilizados en los procedimientos de hidrocrqueo son del tipo bifuncional, que asocia una función ácido a una función de hidrogenación. La función ácido se proporciona mediante soportes cuyas superficies varían normalmente entre 150 y 800 m².g⁻¹ y que tienen acidez superficial, tales como las alúminas halogenadas (especialmente las cloradas o fluoradas), las combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, las sílice-alúminas amorfas y las zeolitas. La función de hidrogenación se proporciona bien mediante uno o varios metales del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos, o bien mediante la asociación de al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica con al menos un metal del grupo VIII.

La distancia entre las dos funciones ácido y de hidrogenación es uno de los parámetros que controla la actividad y la selectividad del catalizador. Una función ácido débil y una función de hidrogenación fuerte proporcionan catalizadores poco activos, que funcionan a una temperatura por lo general elevada (superior o igual a 390-400°C), y una velocidad espacial de alimentación baja (la WH expresada como volumen de carga a tratar por unidad de volumen de catalizador y por hora es por lo general inferior o igual a 2), pero están provistos de una selectividad muy buena en destilados medios (combustibles de aviación y gasóleos). Por el contrario, una función ácido fuerte y una función de hidrogenación débil proporcionan catalizadores activos, pero con selectividades menos buenas en destilados medios.

Un tipo de catalizadores convencionales de hidrocrqueo son los basados en soportes amorfos moderadamente ácidos, tales como las sílice-alúminas, por ejemplo. Estos sistemas se utilizan para producir destilados medios de buena calidad, y, eventualmente, bases oleosas. Estos catalizadores se utilizan, por ejemplo en los procedimientos de una etapa. El inconveniente de estos catalizadores basados en soportes amorfos es su baja actividad.

Los catalizadores que contienen, por ejemplo, zeolita Y de tipo estructural FAU presentan por sí mismas una actividad catalítica superior a la las sílice-alúminas, pero tienen selectividades en destilados medios (combustibles de aviación y gasóleos) más bajas. Esta diferencia se atribuye a la diferencia de fuerza de los sitios ácidos para los dos tipos de materiales.

La modificación de la zeolita mediante tratamiento alcalino es un procedimiento que se ha estudiado en la bibliografía. Este procedimiento de modificación mediante tratamiento alcalino permite crear mesoporos en algunos tipos de zeolitas, tales como la zeolita microporosa ZSM-5 en Ogura y col., Applied Catal. A: General, 219 (2001) 33, Groen y col., Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 241 (2004) 53, y Groen y col., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29, la FER en Groen y col., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29, la MOR en Groen y col., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29 y Groen y col., J. Catal. 243 (2006) 212 o la zeolita BEA, Groen y col., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29, Groen y col., J. Catal. 243 (2006) 212 y Groen y col., Microporous and Mesoporous Materials, 114 (2008) 93 y los catalizadores obtenidos se han utilizado en diferentes reacciones catalíticas. Estos estudios muestran que el tratamiento alcalino permite retirar átomos de silicio de la estructura creando así mesoporos. En estas publicaciones, la creación de mesoporos y el mantenimiento de la cristalinidad y de las propiedades ácidas de la zeolita se identifican por relación con el coeficiente molar global Si/Al inicial de las zeolitas, dicho coeficiente global Si/Al óptimo está comprendido entre 20 y 50. En efecto, fuera de este intervalo del coeficiente global Si/Al entre 20 y 50, y, por ejemplo, para un coeficiente global Si/Al inferior a 20, la estructura de la zeolita es muy estable debido a la presencia de un gran número de átomos de aluminio que impiden la extracción de átomos de silicio y en consecuencia la creación de mesoporos adicionales.

El documento US 5.208.197 describe un procedimiento de hidrocrqueo en presencia de zeolita.

20 Interés de la invención

La zeolita Y desaluminada contiene mesoporos creados extrayendo átomos de aluminio de la estructura de la zeolita. La presencia de mesoporos permite mejorar la selectividad en destilados medios de los catalizadores de hidrocrqueo que utilizan este tipo de zeolitas, facilitando la difusión de los productos primarios de la reacción (combustibles de aviación y gasóleos) y limitando de esta forma el craqueo excesivo de productos ligeros. Sin embargo, la extracción de átomos de aluminio de la estructura disminuye la acidez de Brønsted de dicha zeolita y por tanto su actividad catalítica. El aumento de selectividad en destilados medios vinculada a la mesoporosidad de la zeolita se consigue por tanto en detrimento de la actividad catalítica.

Los trabajos de investigación efectuados por el solicitante sobre la modificación de numerosas zeolitas y sólidos microporosos cristalizados y sobre las fases activas de hidrogenación, le han llevado a descubrir que, de forma sorprendente, un catalizador aplicado a un procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que comprende una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tanto solos como formando una mezcla y un soporte que incluye al menos una zeolita Y desaluminada y que comprenda una fracción en peso específica de átomos de aluminio fuera de la red, estando dicha zeolita modificada por a) una etapa de tratamiento básico que consiste en la mezcla de dicha zeolita Y desaluminada con una disolución acuosa básica para retirar átomos de silicio de la estructura e insertar átomos de aluminio fuera de la red en la estructura de la zeolita, y al menos una etapa c) de tratamiento térmico, siendo dicho catalizador un catalizador en fase sulfuro, permite obtener una actividad, es decir, un nivel de conversión más elevado, en el hidrocrqueo y/o el hidrotratamiento, y una selectividad en destilados medios (queroseno y gasóleos) más elevadas.

Sin desear quedar vinculado por teoría alguna, el tratamiento básico de la zeolita desaluminada y que contiene una fracción en peso específica de átomos de aluminio fuera de la red inicial permite la creación de mesoporos formando una red de mesoporos interconectados hasta la superficie de los cristales de la zeolita, mediante desilicación, es decir, por extracción de átomos de silicio de la estructura de la zeolita inicial. Puesto que la creación de mesoporosidad accesible desde la superficie exterior de los cristales de zeolita favorece la difusión intercrystalina de las moléculas, permite que un catalizador que utiliza dicha zeolita modificada de acuerdo con la invención, se utilice en un procedimiento de producción de destilados medios, y obtener una selectividad en destilados medios más elevada. Además, el tratamiento básico también permite la realuminización, es decir, la reintroducción de al menos una parte de los átomos de aluminio fuera de la red presentes en la zeolita inicial dentro de la estructura de la zeolita modificada, permitiendo esta realuminización aumentar la acidez de Brønsted de la zeolita modificada, lo que se traduce en un catalizador que utiliza dicha zeolita modificada de acuerdo con la invención que tiene propiedades catalíticas mejoradas, es decir, una mejor conversión.

Un objetivo de la invención es, por tanto, proporcionar un proceso de hidrocrqueo y/o de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que utiliza un catalizador basado en una zeolita modificada mediante un tratamiento básico que permite alcanzar una conversión más elevada, así como una mayor selectividad, en destilados medios tal como se define en la reivindicación 1.

60 Descripción detallada del catalizador según la invención

De acuerdo con la invención, el procedimiento utiliza un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un elemento hidro-deshidrogenante seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tanto solos como formando una mezcla, siendo dicho catalizador un catalizador en fase sulfuro.

La fase de hidrogenación

- 5 Preferentemente, Los elementos del grupo VIB de la tabla periódica se seleccionan del grupo formado por tungsteno y molibdeno, tanto solos como formando una mezcla. De acuerdo con una realización preferida, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado en el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es el molibdeno. De acuerdo con otra realización preferida, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado en el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es el tungsteno.
- 10 Preferentemente, los elementos no nobles del grupo VIII de la tabla periódica se seleccionan en el grupo formado por cobalto y níquel, tanto solos como formando una mezcla. De acuerdo con una realización preferida, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado en el grupo formado por los elementos del grupo VIII de la tabla periódica es el cobalto. De acuerdo con otra realización preferida, el elemento hidrodeshidrogenante seleccionado en el grupo formado por los elementos del grupo VIII de la tabla periódica es el níquel.
- 15 Preferentemente, dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB combinado con al menos un metal no noble del grupo VIII, seleccionándose los elementos no nobles del grupo VIII en el grupo formado por cobalto y níquel, tanto solos como formando una mezcla y seleccionándose los elementos del grupo VIB en el grupo formado por tungsteno y molibdeno, tanto solos como formando una mezcla.
- 20 De manera ventajosa, se utilizan las asociaciones de los metales siguientes: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, las asociaciones preferidas son: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel-tungsteno y aún más ventajosamente níquel-molibdeno y níquel-tungsteno.
- 25 Cuando dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB combinado con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB está ventajosamente comprendido, en equivalente de óxido, entre el 5 y el 40% en peso con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre 10 y 35% en peso y de manera muy preferente entre 15 y 30% en peso y el contenido de metal no noble del grupo VIII está ventajosamente comprendido, en equivalente de óxido, entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre 1 y 8% en peso y de manera muy preferente entre 1,5 y 6% en peso.
- 30 También es posible utilizar asociaciones de tres metales por ejemplo níquel-cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno-tungsteno, níquel-cobalto-tungsteno.
- 35 De manera ventajosa, se utilizan las asociaciones de los metales siguientes: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno, níquel-niobio-tungsteno, cobalto-niobio-tungsteno, siendo las asociaciones preferidas: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno. También es posible utilizar asociaciones de cuatro metales por ejemplo níquel-cobalto-niobio-molibdeno.
- 40 El catalizador también puede contener ventajosamente:
- de 0 a 20% en peso, preferentemente de 0,1 a 15% en peso y de manera aún más preferente de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total del catalizador de al menos un elemento dopante seleccionado en el grupo constituido por silicio, boro y fósforo, sin incluir el silicio contenido en la estructura de la zeolita y, eventualmente
 - 45 - de 0 a 60% en peso, preferentemente de 0,1 a 50% en peso, y aún más preferentemente de 0,1 a 40% en peso con respecto al peso total del catalizador, de al menos un elemento seleccionado en el grupo VB y preferentemente niobio e incluso eventualmente
 - de 0 a 20% en peso, preferentemente de 0,1 a 15% en peso y de manera aún más preferente de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total del catalizador de al menos un elemento seleccionado en el grupo VIIA, preferentemente flúor.
- 50 De acuerdo con la invención, el catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene un soporte que comprende al menos una zeolita modificada de acuerdo con la invención y ventajosamente una matriz mineral porosa de tipo óxido, comprendiendo dicho soporte, y estando el mismo preferentemente constituido por, preferentemente:
- 55 - de 0 a 99,8% en peso, preferentemente de 0,1 a 80% en peso, aún más preferentemente de 0,1 a 70% en peso, y de manera aún más preferente de 0,1 a 50% en peso de zeolita modificada de acuerdo con la invención la invención con respecto al peso total del catalizador,
 - 60 - de 0,2 a 99,9% en peso, preferentemente de 20 a 99,9% y de forma preferida de 30 a 99,9% en peso, y de manera aún más preferente de 50 a 99,9% en peso con respecto al peso total del catalizador, de al menos una matriz mineral porosa de tipo óxido.

La zeolita de acuerdo con la invención

- 65 De acuerdo con la invención, La zeolita utilizada inicialmente adecuada para su uso como soporte del catalizador aplicado en el proceso de hidrocrackeo y/o de hidrotreatmento de cargas de hidrocarburos es la zeolita Y

desaluminada (USY) con el tipo estructural FAU.

De acuerdo con la invención, la zeolita Y desaluminada inicial adecuada para su uso como soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidrotreatmento de cargas de hidrocarburos tiene antes de su modificación una relación atómica global inicial entre silicio y aluminio comprendida entre 2,5 y 20, preferentemente entre 2,6 y 12,0 y de manera preferida entre 2,7 y 10,0, una fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red inicial superior al 10%, preferentemente superior al 20% y de manera preferida superior a 30% en peso con respecto al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen de mesoporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno superior a 0,07 ml.g⁻¹, preferentemente superior a 0,10 ml.g⁻¹, y de manera preferida superior a 0,13 ml.g⁻¹, y un parámetro cristalino inicial a_0 de la celdilla unidad comprendido entre 24,38 Å y 24,30 Å.

Preferentemente, la zeolita Y desaluminada inicial adecuada para su uso como soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidrotreatmento de acuerdo con la invención tiene antes de su modificación un volumen de microporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno superior a 0,20 ml.g⁻¹, y preferentemente superior a 0,25 ml.g⁻¹,

De acuerdo con la invención, dicha zeolita Y desaluminada inicial que tiene una relación atómica global inicial Si/Al comprendida entre 2,5 y 20,0, preferentemente entre 2,6 y 12,0 y de manera preferida entre 2,7 y 10,0, midiéndose dicha relación atómica global inicial mediante fluorescencia de rayos X (FX) y que tiene una fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red inicial medida mediante RMN del aluminio que es superior al 10%, preferentemente superior al 20% y de manera preferida superior al 30% en peso con respecto al peso total de aluminio presente en la zeolita, se obtiene por desaluminización de una zeolita Y de tipo estructural FAU mediante cualquier método de desaluminización conocidos por los expertos en la materia.

25 Obtención de la zeolita inicial Y desaluminada.

La zeolita Y de tipo estructural FAU que se presenta ventajosamente en forma NaY tras la síntesis puede experimentar ventajosamente uno o varios intercambios iónicos antes de someterse a la etapa de desaluminización.

El tratamiento de desaluminización de la zeolita Y de tipo estructural FAU que tiene generalmente una relación atómica global Si/Al tras síntesis entre 2,3 y 2,8 puede realizarse ventajosamente mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia. De manera preferida, la desaluminización se ha realizado mediante un tratamiento térmico en presencia de vapor de agua (o *steaming* según la terminología anglosajona) y/o mediante uno o varios ataques ácidos ventajosamente realizados mediante tratamiento con una disolución acuosa de ácido mineral u orgánico.

Preferentemente, la desaluminización se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico seguido de uno o varios ataques ácidos o solamente mediante uno o varios ataques ácidos.

Preferentemente, el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua al que se somete la zeolita Y se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 900°C, preferentemente entre 300 y 900°C, de manera aún más preferida entre 400 y 750°C. La duración de dicho tratamiento térmico es ventajosamente superior o igual a 0,5 h, preferentemente comprendida entre 0,5 h y 24 h, y de manera muy preferida comprendida entre 1 h y 12 h. El porcentaje en volumen de vapor de agua durante el tratamiento térmico está comprendido ventajosamente entre 5 y el 100%, preferentemente entre 20 y 100%, de manera muy preferente entre el 40% y el 100%. La fracción en volumen que no es vapor de agua eventualmente presente está formada por aire. El caudal de gas en forma de vapor de agua y en su caso de aire está ventajosamente comprendido entre 0,2 l/h/g y 10 l/h/g de zeolita Y.

El tratamiento térmico permite extraer los átomos de aluminio de la estructura de la zeolita Y, manteniendo la relación atómica global Si/Al de la zeolita tratada inalterada.

El tratamiento térmico en presencia de vapor de agua se repite ventajosamente tantas veces como sea necesario para obtener la zeolita Y inicial desaluminada adecuada para su uso como soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención que tenga las características deseadas y en particular una fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red que representa más del 10% en peso con respecto al peso total de aluminio presente en la dicha zeolita. El número de tratamientos térmicos es ventajosamente inferior a 4 y preferentemente, se realiza un único tratamiento térmico, tras cuya finalización la fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red se mide mediante RMN del aluminio.

Para llevar a cabo una desaluminización de dicha zeolita y para ajustar la relación atómica global Si/Al de la zeolita Y desaluminada a un valor comprendido entre 2,5 y 20 de acuerdo con la invención, es necesario seleccionar y controlar correctamente las condiciones de operación de cada fase de ataque ácido. En particular, la temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento con la disolución acuosa de ácido mineral u orgánico, la naturaleza y la concentración del ácido utilizado, la relación entre la cantidad de disolución ácida y el peso de zeolita tratada, la duración del tratamiento de ataque ácido y el número de tratamientos realizados son parámetros significativos para la aplicación de cada etapa de ataque ácido.

El ácido seleccionado para su uso en dicha etapa de ataque ácido es ventajosamente bien un ácido mineral o bien un ácido orgánico, preferentemente el ácido es un ácido mineral seleccionado entre ácido nítrico HNO_3 , ácido clorhídrico HCl y ácido sulfúrico H_2SO_4 . De forma muy preferida, el ácido es ácido nítrico. Cuando se utiliza un ácido orgánico para el ataque ácido, se prefiere el ácido acético $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

5 Preferentemente, el tratamiento de ataque ácido de la zeolita mediante una disolución acuosa de un ácido mineral o de un ácido orgánico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30°C y 120°C , preferentemente entre 50°C y 120°C , de manera preferida entre 60°C y 100°C . La concentración de ácido en la disolución acuosa está ventajosamente comprendida entre $0,05$ y 20 mol.l^{-1} , preferentemente entre $0,1$ y 10 mol.l^{-1} , y de manera más
10 preferida entre $0,5$ y 5 mol.l^{-1} . La relación entre el volumen de disolución ácida V en ml y el peso de zeolita Y tratada P en gramos está ventajosamente comprendida entre 1 y 50 , y preferentemente entre 2 y 20 . La duración del ataque ácido es ventajosamente superior a 1 h, preferentemente comprendido entre 2 h y 10 h, y de manera preferida entre 2 h y 8 h. El número de tratamientos de ataque ácido sucesivos de la zeolita Y mediante una solución acuosa ácida es ventajosamente inferior a 4 . En el caso de realizar varios tratamientos de ataque ácido consecutivos, se pueden
15 utilizar disoluciones acuosas de ácido mineral u orgánico de concentraciones diferentes de ácido.

Para ajustar la relación atómica global Si/Al de la zeolita Y desaluminada a un valor comprendido entre $2,5$ y 20 , dicha relación se mide mediante fluorescencia de rayos X al término de cada tratamiento de ataque ácido realizado.

20 Después de haber efectuado lo(s) tratamiento(s) de ataque ácido, a continuación la zeolita se lava ventajosamente con agua destilada y después se seca a una temperatura comprendida entre 80 y 140°C durante un período comprendido entre 10 y 48 h.

El tratamiento mediante ataque ácido permite a la vez extraer los átomos de aluminio de la estructura y extraer los átomos de aluminio de los poros de la zeolita sola. De este modo, la relación atómica global Si/Al de la zeolita Y desaluminada obtenida aumenta hasta un valor comprendido entre $2,5$ y 20 , dicha zeolita adecuada para su uso como soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención.

25 Análogamente, dicha zeolita Y inicial obtenida y adecuada para su uso como soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, presenta después de la desaluminización un volumen de mesoporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno superior a $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$, preferentemente superior a $0,10 \text{ ml.g}^{-1}$, y de manera preferida superior a $0,13 \text{ ml.g}^{-1}$, dando como resultado la creación de mesoporosidad conseguida mediante la extracción de átomos de aluminio de los poros de la zeolita sólida y con un parámetro cristalino inicial a_0 de la celdilla unidad entre $24,38 \text{ \AA}$ y $24,30 \text{ \AA}$.

30 Dicha zeolita Y desaluminada obtenida presenta igualmente ventajosamente un volumen de microporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno superior a $0,20 \text{ ml.g}^{-1}$, y preferentemente superior a $0,25 \text{ ml.g}^{-1}$.

Los volúmenes de microporos y de mesoporos de la zeolita Y desaluminada se miden mediante adsorción/desorción de nitrógeno y el parámetro de red de la zeolita se mide mediante difracción de rayos X (DRX).

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de modificación de una zeolita Y desaluminada que consiste en a) una etapa de tratamiento básico que consiste en la mezcla de dicha zeolita Y desaluminada con una disolución acuosa básica, siendo dicha disolución acuosa básica una disolución de compuestos básicos seleccionados entre las bases alcalinas y las bases fuertes no alcalinas, realizándose dicha etapa a) a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C y durante un plazo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 h y al menos una etapa c) de tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200 y 700°C .

Procedimiento de modificación de la zeolita Y desaluminada inicial de acuerdo con la invención

50 De acuerdo con la invención, La zeolita inicial Y desaluminada adecuada para su uso como soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención se modifica mediante un procedimiento de modificación específica que incluye a) una etapa de tratamiento básico que consiste en la mezcla de dicha zeolita Y desaluminada con una disolución acuosa básica, siendo dicha disolución acuosa básica una disolución de compuestos básicos seleccionados entre las bases alcalinas y las bases fuertes no alcalinas, realizándose dicha etapa a) a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C y durante un plazo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 h y al menos una etapa c) de tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200 y 700°C .

60 La etapa a) de tratamiento básico permite retirar átomos de silicio de la estructura e insertar átomos de aluminio fuera de la red en la estructura.

De acuerdo con la invención, el procedimiento de modificación de dicha zeolita inicial Y desaluminada incluye a) una etapa de tratamiento básico que consiste en mezclar dicha zeolita desaluminada USY con una disolución acuosa básica, siendo dicha disolución acuosa básica una disolución de compuestos básicos seleccionados entre las bases alcalinas y las bases fuertes no alcalinas, realizándose dicha etapa a) a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C y durante un plazo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 h.

Los compuestos básicos seleccionados entre las bases alcalinas preferentemente se seleccionan entre carbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos, perteneciendo ventajosamente los cationes alcalinos de los carbonatos alcalinos y de los hidróxidos alcalinos a los grupos IA o IIA de la tabla periódica y las bases fuertes no alcalinas se seleccionan preferentemente entre las amonios cuaternarios tanto solos como formando una mezcla y, preferentemente, la base fuerte no alcalina es hidróxido de tetrametilamonio.

Dichos cationes alcalinos de los carbonatos alcalinos y los hidróxidos alcalinos que pertenecen ventajosamente a los grupos IA o IIA de la tabla periódica se seleccionan preferentemente entre los cationes Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} y Ca^{2+} y de manera muy preferida, dicho catión es el catión Na^+ o K^+ .

Preferentemente, la disolución acuosa es una disolución de carbonato de sodio y/o de hidróxido de sodio y de manera preferida, la disolución acuosa es una disolución de hidróxido de sodio.

Dicha disolución acuosa básica tiene una concentración comprendida entre 0,001 mol/l y 12 mol/l, de manera preferida una concentración entre 0,005 mol/l y 11 mol/l y de manera aún más preferida una concentración entre 0,01 mol/l y 9 mol/l.

De acuerdo con la invención, la etapa a) del tratamiento básico del procedimiento de modificación de dicha zeolita inicial USY desaluminada se lleva a cabo en condiciones de temperaturas comprendidas entre 40 y 100°C (reflujo) y de manera preferida entre 40 y 90°C y durante un plazo de tiempo comprendido entre 5 min y 5 h, de manera preferida entre 15 min y 4 h y de manera más preferida entre 15 min y 3 h.

Una vez finalizado el tratamiento básico de dicha zeolita, la disolución se enfría rápidamente a temperatura ambiente y, a continuación, dicha zeolita se separa del líquido mediante cualquier técnica conocida del experto en la materia. La separación puede lograrse mediante filtración o centrifugación, y de manera preferida por centrifugación. La zeolita USY modificada obtenida se lava a continuación con agua destilada a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C y preferentemente a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C y de manera muy preferida a 50°C y se seca a una temperatura comprendida entre 80 y 150°C y preferentemente 100 y 130°C y de manera muy preferida a 120°C.

Cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita inicial Y desaluminada inicial con una disolución acuosa básica de compuestos seleccionados entre bases alcalinas, la zeolita contenida en el soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene, al finalizar la etapa a) del proceso de modificación una fracción parcial o total de iones alcalinos en posición catiónica.

Cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita inicial Y desaluminada inicial con una disolución acuosa básica de compuestos seleccionados entre bases no alcalinas, la zeolita contenida en el soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene, al finalizar la etapa a) del proceso de modificación una fracción parcial o total de iones de amonio cuaternario en posición catiónica.

Durante la etapa a) de tratamiento básico del procedimiento de modificación de la zeolita inicial Y desaluminada inicial de acuerdo con la invención, se extrae una parte de los átomos de silicio contenidos en la estructura de dicha zeolita, el fenómeno se denomina desilicación, creando huecos en la estructura y conformando mesoporos y/o permitiendo la reinsertión de al menos una parte de la fracción de átomos de aluminio de fuera de la red presentes en dicha zeolita Y inicial desaluminada, en lugar de los átomos de silicio extraídos mediante desilicación, permitiendo así la formación de nuevo sitios ácidos de Brønsted. Este segundo fenómeno se denomina realuminación.

Cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita inicial desaluminada USY con una disolución acuosa básica de compuestos básicos seleccionados entre bases alcalinas y preferentemente seleccionados entre carbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos y de manera muy preferida con una disolución de hidróxido sódico (NaOH), el procedimiento de modificación de dicha zeolita inicial USY desaluminada incluye ventajosamente una etapa b) de al menos un intercambio parcial o total de dichos cationes alcalinos pertenecientes a los grupos IA y IIA de la tabla periódica introducidos en la etapa a) y presentes en posición catiónica, por cationes NH_4^+ y preferentemente cationes Na^+ por cationes NH_4^+ .

Se entenderá por intercambio parcial o total de los cationes alcalinos por cationes NH_4^+ , el intercambio de 80 a 100%, de manera preferida entre 85 y 99,5% en peso y de manera muy preferida entre 88 y 99% en peso, de dichos cationes alcalinos por cationes NH_4^+ . La cantidad de cationes alcalinos restante y preferentemente, la cantidad de cationes Na^+ restante en la zeolita modificada con respecto a la cantidad de cationes NH_4^+ inicialmente presente en la zeolita, al término de la etapa b) está ventajosamente comprendida entre 0 y 20%, preferentemente entre 0,5 y 15% y, de manera preferida, entre 1 y 12%.

Preferentemente, en esta etapa, se llevan a cabo varios intercambio(s) iónico(s) con una disolución que contenga al menos una sal de amonio seleccionada entre sales de clorato, sulfato, nitrato, fosfato, o acetato de amonio, para eliminar al menos en parte, los cationes alcalinos y preferentemente los cationes Na^+ presentes en la zeolita.

Preferentemente, la sal de amonio es el nitrato de amonio NH_4NO_3 .

De este modo, el contenido en cationes alcalinos restante y preferentemente en cationes Na^+ en la zeolita modificada al finalizar la etapa b) es preferentemente tal que la relación molar catión alcalino/aluminio y, preferentemente, la relación molar Na/Al , está comprendida entre 0,2:1 y 0:1, preferentemente comprendida entre 0,15:1 y 0,005:1, y de manera más preferida comprendida entre 0,12:1 y 0,01:1.

La relación Na/Al deseada se obtiene ajustando la concentración de NH_4^+ de la disolución de intercambio catiónico. La temperatura del intercambio catiónico y el número de intercambios catiónicos. La concentración de la disolución en NH_4^+ en la disolución varía ventajosamente entre 0,01 y 12 mol/l, y preferentemente entre 1 y 10 mol/l. La temperatura de la etapa de intercambio está ventajosamente comprendida entre 20 y 100°C, preferentemente entre 60 y 95°C, de manera preferida entre 60 y 90°C, de manera más preferida entre 60 y 85°C y de manera aún más preferida entre 60 y 80°C. El número de intercambios catiónicos varía ventajosamente entre 1 y 10, y preferentemente entre 1 y 4.

Cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita inicial desaluminada USY con una disolución acuosa de compuestos básicos seleccionados entre bases fuertes no alcalinas preferentemente seleccionadas entre amonios cuaternarios solos o en forma de mezcla y de manera preferida cuando la base fuere no alcalina es hidróxido de tetrametilamonio, la zeolita modificada resultante de la etapa a) contiene una fracción parcial o total de iones de amonio cuaternario en posición catiónica.

En ese caso, el procedimiento de modificación de dicha zeolita inicial USY desaluminada no contiene ventajosamente una etapa b) de al menos un intercambio parcial o total intermedio, la zeolita modificada resultante de la etapa a) se somete directamente a la etapa c) de tratamiento térmico.

De acuerdo con la invención, el procedimiento de modificación de la zeolita Y inicial desaluminada incluye a continuación al menos una etapa c) de tratamiento térmico.

Cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita inicial desaluminada USY con una disolución acuosa básica de compuestos seleccionados entre bases alcalinas y preferentemente seleccionados entre carbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos y de manera muy preferida con una disolución de hidróxido sódico (NaOH), la etapa c) de tratamiento térmico permite a la vez el secado y la transformación de los cationes NH_4^+ intercambiados durante la etapa b) en protones.

Cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita inicial desaluminada USY con una disolución acuosa básica de compuestos seleccionados entre bases fuertes no alcalinas y preferentemente seleccionadas entre amonios cuaternarios solos o en forma de mezcla y de manera preferida cuando la base fuere no alcalina es hidróxido de tetrametilamonio, la etapa c) de tratamiento térmico permite a la vez el secado y la descomposición de los cationes amonio cuaternario en posición de contraiones y la formación de protones.

En todos los casos, al término de dicha etapa c) de tratamiento térmico, los protones de la zeolita se han regenerado parcial o totalmente.

La etapa c) de tratamiento térmico de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 700°C, más preferentemente entre 300 y 500°C. Dicha etapa de tratamiento térmico se realiza ventajosamente al aire, en una atmósfera de oxígeno, en una atmósfera de hidrógeno, en una atmósfera de nitrógeno o en una atmósfera de argón o en una mezcla de nitrógeno y argón. La duración de dicho tratamiento está ventajosamente comprendida entre 1 y 5 horas.

Al término del procedimiento de modificación de acuerdo con la invención, la zeolita modificada final utilizada en el soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene ventajosamente un volumen mesoporoso final, medido mediante porosimetría de nitrógeno superior en al menos un 10% con respecto al volumen mesoporoso inicial y preferentemente superior en al menos un 20% con respecto al volumen mesoporoso inicial de la zeolita inicial desaluminada USY, un volumen microporoso final medido mediante porosimetría de nitrógeno que no debe disminuir en más de 40%, preferentemente más del 30% y de manera preferida más del 20% con respecto al volumen microporoso inicial de dicha zeolita inicial desaluminada USY, una acidez de Brønsted superior en más del 10% y preferentemente más de 20% con respecto a la acidez de Brønsted de la zeolita Y desaluminada inicial y un parámetro cristalino final a_0 de la celdilla unidad superior al parámetro cristalino a_0 inicial de la celdilla de la zeolita Y desaluminada inicial.

Al término del procedimiento de modificación de la zeolita Y desaluminada de acuerdo con la invención, el aumento significativo del volumen de mesoporos de la zeolita modificada resultante y el mantenimiento de un volumen de mesoporos significativo con respecto a la zeolita Y desaluminada inicial reflejan la creación de una mesoporosidad adicional por desilicación.

Además, el aumento en la acidez de Brönsted de la zeolita modificada final comparada con la zeolita Y desaluminada inicial pone de relieve la reintroducción de átomos de aluminio de fuera de la red en la estructura de la zeolita, es decir, el fenómeno de realuminación.

5 La matriz mineral porosa amorfa o mal cristalizada de tipo óxido

El soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de hidrocrackeo y/o de hidrotreamiento de acuerdo con la invención contiene ventajosamente una matriz mineral porosa, preferentemente amorfa, que está ventajosamente constituida por al menos un óxido refractario. Dicha matriz se ha seleccionado ventajosamente del grupo formado por alúmina, sílice, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro y zirconita, tanto solos como formando una mezcla. La matriz puede estar constituida por una mezcla de al menos dos de los óxidos anteriormente mencionados, y preferentemente la sílice-alúmina. Se pueden seleccionar también aluminatos. Se prefiere utilizar matrices que contengan alúmina, de acuerdo con los procedimientos conocidos del experto en la materia, por ejemplo la alúmina gamma.

También se pueden utilizar ventajosamente mezclas de alúmina y de sílice, mezclas de alúmina y de sílice-alúmina.

Técnicas de caracterización

20 La relación atómica global Si/Al de la zeolita Y desaluminada inicial y final, es decir, después de la modificación, se mide mediante fluorescencia de rayos X. La fluorescencia de rayos X es una técnica de análisis elemental global que permite analizar todos los elementos del sistema periódico a partir del boro. Es posible determinar concentraciones desde unas pocas ppm hasta el 100%. En la presente invención, esta técnica se utiliza para determinar el silicio y el aluminio de las zeolitas (en porcentaje en peso) y poder calcular de esta forma la relación atómica Si/Al.

25 La fracción en peso de los átomos de aluminio tetracoordenados y hexacoordenados presentes en la zeolita USY modificada se determina mediante resonancia magnética nuclear del sólido de ^{27}Al . La RMN del aluminio es bien conocida y se puede utilizar para determinar y cuantificar los distintos estados de coordinación de dicho núcleo ("Analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels", J. Lynch, Ediciones Technip (2001) cap. 13, páginas 290 y 291). El espectro de RMN del aluminio de la zeolita USY inicial y el de la zeolita USY modificada de acuerdo con la invención muestra dos señales, siendo una característica de la resonancia de los átomos de aluminio tetracoordenados (es decir, los átomos de aluminio incluidos en la red cristalina de la zeolita) y siendo la otra característica de la resonancia de los átomos de aluminio hexacoordenados (es decir, los átomos de aluminio fuera de la red cristalina o átomos de aluminio de fuera de la red). Los átomos de aluminio tetracoordenados Al_{IV} resuenan con un desplazamiento químico comprendido entre +40 ppm y +75 ppm, y los átomos de aluminio hexacoordenados, o de fuera de la red Al_{VI} resuenan con un desplazamiento químico comprendido entre -15 ppm y +15 ppm. La fracción en peso de las dos especies de aluminio Al_{IV} y Al_{VI} se cuantifica por integración de las señales correspondientes a cada una de estas especies.

40 Más precisamente, la zeolita USY modificada de acuerdo con la invención presente en el soporte del catalizador de acuerdo con la invención se analizó mediante RMN-MAS del sólido ^{27}Al en un espectrómetro Bruker de tipo Avance de 400 MHz provisto de una sonda de 4 mm optimizada para ^{27}Al . La velocidad de rotación de la muestra es aproximadamente 14 kHz. El átomo de aluminio es un núcleo cuádrupolar cuyo espín es 5/2. En condiciones de análisis consideradas selectivas, es decir, un campo de radiofrecuencia bajo igual a 30 kHz, un ángulo de pulso bajo igual a $\pi/2$ y en presencia de una muestra saturada de agua, la técnica de RMN con rotación en ángulo mágico (MAS) abreviada como RMN-MAS, es una técnica cuantitativa. La descomposición de cada espectro RMN-MAS permite obtener directamente la cantidad de las distintas especies de aluminio, es decir, los átomos de aluminio tetracoordenados Al_{IV} y los átomos de aluminio hexacoordenados de fuera de la red Al_{VI} . El desplazamiento químico de cada espectro se determina con respecto a una disolución de nitrato de aluminio 1 M cuya señal de aluminio es a cero ppm. Las señales que caracterizan los átomos de aluminio tetracoordenados Al_{IV} se integran entre +40 ppm y +75 ppm lo que corresponde a la zona 1 y las señales que caracterizan los átomos de aluminio hexacoordenados Al_{VI} se integran entre -15 ppm y +15 ppm lo que corresponde a la zona 2. La fracción en peso de los átomos de aluminio hexacoordenados Al_{VI} es igual a la relación de áreas $2/(\text{área } 1 + \text{área } 2)$.

55 El parámetro cristalino de red a_0 de las zeolitas Y desaluminadas inicial y final, es decir, después de la modificación, se mide mediante difracción de rayos X (DRX). Para la zeolita Y de tipo FAU, El parámetro de red a_0 se calcula a partir de las posiciones de los picos correspondientes a los índices de Miller 533, 642 y 555 ("Theorie et technique de la radio cristallographie", A. Guinier, Edición Dunod, 1964). La longitud de la enlace Al-O es más grande que la del enlace Si-O, cuanto mayor es el número de átomos de aluminio en posición tetraédrica en la estructura de la zeolita, mayor será el valor del parámetro a_0 . Para los cristales formados por redes cúbicas tales como las zeolitas Y de tipo FAU, existe una relación lineal entre el parámetro de red a_0 y la relación Si/Al. ("Hydrocracking Science and Technology, J. Scherzer, A.J. Gruia, Marcel Dekker Inc., 1996).

65 Los volúmenes de microporos y mesoporos de la zeolita Y desaluminada inicial y final se miden mediante adsorción/desorción de nitrógeno. El análisis de las curvas de las isotermas de adsorción de nitrógeno para los sólidos microporosos y mesoporosos permite calcular los volúmenes de poros mediante la técnica denominada

- técnica volumétrica. Se pueden utilizar diferentes tipos de modelos. La distribución de poros determinada mediante adsorción de nitrógeno se determinó con el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno según el modelo BJH se describe en la revista "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) por E.P.Barrett, L.G.Joyner y P.P.Halenda. En la divulgación de la invención que sigue a continuación, se entiende por volumen de adsorción de nitrógeno, el volumen medido para $P/P_0 = 0,95$. El volumen de microporos se obtiene por el método de "t-Plot" o bien midiendo el volumen adsorbido a $P/P_0 = 0,35$ (P = presión de adsorción; P_0 = presión de vapor de saturación del adsorbato a la temperatura del ensayo). El volumen de mesoporos se obtiene restando el volumen de microporos del volumen total de poros.
- 10 La acidez de Lewis y de Brønsted de las zeolitas se mide por adsorción de piridina seguida de espectroscopia infrarroja (FTIR). La integración de las bandas características de la piridina coordinada a 1455 cm^{-1} y de la piridina protonada a 1545 cm^{-1} permite comparar la acidez relativa de los catalizadores de tipo Lewis y Brønsted, respectivamente. Antes de la adsorción de la piridina, la zeolita se trata previamente con alto vacío a 450°C durante 10 h con un escalón intermedio a 150°C durante 1 h. La piridina se adsorbe posteriormente a 150°C y después se desorbe con alto vacío a esa misma temperatura antes de obtener los espectros.

Preparación del catalizador

- 20 La zeolita modificada puede estar, sin que esto constituya una limitación, por ejemplo, en forma de polvo, polvo triturado, suspensión, suspensión que se ha sometido a un tratamiento de desaglomeración. De este modo, por ejemplo, la zeolita modificada se puede poner ventajosamente en una suspensión acidulada o no con una concentración ajustada al contenido final en zeolita prevista para el soporte. Esta suspensión, denominada habitualmente barbotina se mezcla entonces ventajosamente con los precursores de la matriz.
- 25 De acuerdo con una forma de preparación preferida, la zeolita modificada se puede introducir ventajosamente durante la conformación del soporte con los elementos que constituyen la matriz. Por ejemplo, según esta realización preferida de la presente invención, la zeolita modificada de acuerdo con la invención se añade a un gel húmedo de alúmina durante la etapa de conformación del soporte.
- 30 Uno de los métodos preferidos para conformar el soporte en la presente invención consiste en mezclar al menos una zeolita modificada, con un gel húmedo de alúmina durante unas decenas de minutos, y a continuación hacer pasar la pasta así obtenida a través de una boquilla para formar extrudidos con un diámetro comprendido entre 0,4 y 4 mm.
- 35 De acuerdo con otra forma de preparación preferida, la zeolita modificada se puede introducir durante la síntesis de la matriz. Por ejemplo, según esta realización preferida de la presente invención, la zeolita modificada se añade durante la síntesis de la matriz sílico-alumínica; la zeolita se puede añadir a una mezcla compuesta por un compuesto de alúmina en medio ácido con un compuesto de sílice completamente soluble.
- 40 El soporte se puede conformar mediante cualquier técnica conocida del experto en la materia. Por ejemplo, la conformación se puede llevar a cabo mediante extrusión, empastillado, por el método de la coagulación en gota (oil-drop), por granulación en platillo giratorio o mediante cualquier otro método bien conocido del experto en la materia.
- 45 Se puede llevar a cabo al menos una calcinación después de cualquiera de las etapas de preparación. El tratamiento de calcinación se realiza normalmente al aire a una temperatura de al menos 150°C , preferentemente al menos 300°C , de manera más preferida entre aproximadamente 350 y 1000°C .
- 50 Los elementos de los grupos VIB y/o los elementos no nobles del grupo VIII y en su caso los elementos dopantes seleccionados entre fósforo, boro, silicio y en su caso los elementos de los grupos VB, y VIIB pueden introducirse eventualmente, en todo o en parte, en cualquier etapa de la preparación, durante la síntesis de la matriz, preferentemente durante la conformación del soporte, o de manera muy preferida después de la conformación del soporte por cualquier método conocido del experto en la materia. Se pueden introducir después de la conformación del soporte y esto, antes o después del secado y calcinación del soporte.
- 55 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, todo o parte de los elementos de los grupos VIB y/o de los elementos no nobles del grupo VIII, y en su caso los elementos dopantes seleccionados entre fósforo, boro, silicio y en su caso los elementos de los grupos VB, y VIIB se pueden introducir durante la conformación del soporte, por ejemplo, durante la etapa de mezclado de la zeolita modificada con un gel de alúmina húmedo.
- 60 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, todo o parte de los elementos de los grupos VIB y/o de los elementos no nobles del grupo VIII, y en su caso los seleccionados entre fósforo, boro, silicio y en su caso los elementos de los grupos VB, y VIIA se pueden introducir en una o varias operaciones de impregnación del soporte conformado y calcinado, mediante una disolución que contiene los precursores de dichos elementos. De una manera preferida, el soporte está impregnado de una disolución acuosa. La impregnación del soporte se lleva a cabo preferentemente con el método de impregnación denominado "en seco" bien conocido del experto en la materia.

Cuando el catalizador de la presente invención contiene un metal no noble del grupo VIII, los metales del grupo VIII se introducen preferentemente en una o varias operaciones de impregnación del soporte conformado y calcinado, después de los del grupo VIB o al mismo tiempo que estos.

- 5 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el depósito de boro y de silicio también se puede llevar a cabo de manera simultánea utilizando por ejemplo, una disolución que contenga una sal de boro y un compuesto del silicio de tipo silicona.

- 10 La impregnación del o de los elementos del grupo VB y preferentemente niobio se puede facilitar mediante la adición de ácido oxálico y en su caso de oxalato de amonio a las disoluciones de oxalato de niobio. Se pueden utilizar otros compuestos para mejorar la solubilidad y facilitar la impregnación del niobio como es bien conocido del experto en la materia.

- 15 Cuando se introduce al menos un elemento dopaje, P y/o B y/o Si, su distribución y su localización se pueden determinar mediante técnicas tales como la microsonda de Castaing (perfil de distribución de los diversos elementos), microscopía electrónica de transmisión acoplada a un análisis EDX (análisis dispersivo de energía) de los componentes del catalizador, o bien mediante la elaboración de una cartografía de distribución de los presentes en el catalizador mediante microsonda electrónica.

- 20 Por ejemplo, entre las fuentes de molibdeno y de tungsteno, se pueden utilizar óxidos e hidróxidos, ácidos molíbdicos y túngsticos y sus sales, en particular, las sales de amonio tales como molibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, tungstato de amonio, ácido fosfomolíbdico, ácido fosfotúngstico y sus sales, ácido silicomolíbdico, ácido silicotúngstico y sus sales. Se utilizan preferentemente los óxidos y las sales de amonio tales como el molibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, y tungstato de amonio.

- 25 Las fuentes de elementos del grupo VIII no nobles que se pueden utilizar son bien conocidas por el experto en la materia. Por ejemplo, para los metales no nobles se utilizarán nitratos, sulfatos, hidróxidos, fosfatos, halogenuros como por ejemplo, cloruros, bromuros y fluoruros, como por ejemplo acetatos y carbonatos.

- 30 La fuente de fósforo preferida es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , pero tanto sus sales y ésteres, así como los fosfatos de amonio, también son adecuados. El fósforo se puede introducir, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido fosfórico y un compuesto orgánico básico que contenga nitrógeno tales como amoniaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, compuestos de la familia de la piridina y quinoleínas y los compuestos de la familia del pirrol. Se pueden utilizar los ácidos tungsto-fosfórico o tungsto-molíbdico.

- 35 El contenido en fósforo se ajusta, sin que esto limite el alcance de la invención, de tal manera que se forma un compuesto mixto en disolución 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.

- 40 La fuente de boro puede ser ácido bórico, preferentemente el ácido ortobórico H_3BO_3 , diborato o pentaborato de amonio, óxido de boro, ésteres bóricos. El boro se puede introducir, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido bórico, agua oxigenada y un compuesto orgánico básico que contenga nitrógeno tal como el amoniaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, compuestos de la familia de la piridina y quinoleínas y los compuestos de la familia del pirrol. El boro se puede introducir, por ejemplo, mediante una disolución de ácido bórico en una mezcla de agua/alcohol.

- 45 Se pueden emplear numerosas fuentes de silicio. De este modo, se pueden utilizar ortosilicato de etilo $Si(OEt)_4$, siloxanos, polisiloxanos, siliconas, emulsiones de siliconas, silicatos de halogenuros tales como fluorosilicato amónico $(NH_4)_2SiF_6$ o fluorosilicato sódico Na_2SiF_6 . El ácido silicomolíbdico y sus sales, el ácido silicotúngstico y sus sales también se pueden utilizar ventajosamente. El silicio se puede añadir por ejemplo mediante impregnación de silicato de etilo en disolución en una mezcla de agua/alcohol. El silicio se puede añadir por ejemplo mediante impregnación de un compuesto del silicio de tipo silicona o ácido silícico en suspensión en el agua.

- 55 Las fuentes de elementos del grupo VB que se pueden utilizar son bien conocidas del experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de niobio, se pueden utilizar óxidos tales como pentóxido de diniobio Nb_2O_5 , el ácido nióbico $Nb_2O_5 \cdot H_2O$, los hidróxidos de niobio y los polioxoniobatos, los alcóxidos de niobio de fórmula $Nb(OR)_3$ donde R1 es un radical alquilo, el oxalato de niobio $NbO(HC_2O_4)_5$, niobato de amonio. Se utiliza preferentemente oxalato de niobio o niobato de amonio.

- 60 Las fuentes de elementos del grupo VIIA que se pueden utilizar son bien conocidas del experto en la materia. Por ejemplo, los aniones fluoruro se pueden introducir en forma de ácido fluorhídrico o sus sales. Esas 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 mediante reacción entre el compuesto orgánico y ácido fluorhídrico. También es posible utilizar compuestos que se pueden hidrolizar y que pueden liberar aniones fluoruro en el agua, como el fluorosilicato amónico $(NH_4)_2SiF_6$, el tetrafluoruro de silicio SiF_4 o de sodio Na_2SiF_6 . El flúor se puede introducir por ejemplo

mediante impregnación de una solución acuosa de ácido fluorhídrico o de fluoruro de amonio.

Los catalizadores utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención tienen ventajosamente forma de esferas o de extrudatos. Es igualmente ventajoso que el catalizador se presente en forma de extrudatos de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más concretamente, entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o no), cilíndricas trenzadas, multilobuladas (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo), anillos. La forma cilíndrica se utiliza de manera preferida, pero se puede utilizar cualquier otra forma. Los catalizadores de acuerdo con la invención se pueden fabricar y utilizar, en su caso, en forma de polvo triturado, de pastillas, de anillos, de bolas, de ruedas.

De acuerdo con la invención, los metales del grupo VIB y/o del grupo VIII no noble de dicho catalizador están presentes en forma sulfuro, describiéndose más adelante el tratamiento de sulfuración.

La invención también se refiere a un procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que utiliza el catalizador descrito anteriormente.

Procedimientos de hidrocrqueo e hidrotratamiento

La invención se refiere a un procedimiento de hidrocrqueo y/o de hidrotratamiento que actúa en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200°C, con 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 relación volumétrica litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 UL.

Más concretamente, la invención se refiere a un proceso de hidroconversión y en particular de hidrocrqueo así como a un procedimiento de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que utiliza el catalizador descrito anteriormente.

Preferentemente, el procedimiento de hidrocrqueo de acuerdo con la invención actúa en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200°C, preferentemente comprendida entre 250 y 480°C, de manera preferida entre 320 y 450°C, de manera preferida entre 330 y 435°C, con una presión superior a 1 MPa, preferentemente entre 2 y 25 MPa, de manera preferida entre 3 y 20 MPa, a una velocidad espacial comprendida entre 0,1 y 20 h⁻¹, preferentemente 0,1 y 6 h⁻¹, de manera preferida entre 0,2 y 3 h⁻¹, y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la relación volumétrica litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 UL.

Estas condiciones operativas utilizadas en los procedimientos de acuerdo con la invención permiten por lo general alcanzar conversiones por paso, para productos con puntos de ebullición inferiores a 340°C, y mejor inferiores a 370°C, superiores a 15% en peso y de manera aún más preferida comprendidas entre 20 y 95% en peso.

La invención también se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que utiliza el catalizador descrito anteriormente, pudiendo dicho procedimiento de hidrotratamiento situarse ventajosamente en solitario o corriente arriba de un procedimiento de hidrocrqueo. Dicho procedimiento de hidrotratamiento se describe más adelante.

Cargas

Mediante los procedimientos de acuerdo con la invención descritos anteriormente se pueden tratar cargas muy variadas. Ventajosamente, contienen al menos un 20% en volumen y preferentemente al menos un 80% en volumen de compuestos con un punto de ebullición superior a 340°C.

La carga se selecciona ventajosamente entre los LCO (Light cycle oil = gasóleos ligeros procedentes de una unidad de craqueo catalítico), destilados atmosféricos, destilados a vacío como por ejemplo gasóleos resultantes de la destilación directa del crudo o de unidades de conversión tales como el FCC, la planta de coque o la viscorreducción, cargas procedentes de unidades de extracción de sustancias aromáticas de las bases de aceite lubricante o procedentes del desparafinado con disolvente de bases de aceite lubricante, destilados procedentes de procesos de desulfuración o de hidroconversión en lecho fijo o en lecho con borboteo de RAT (residuos atmosféricos) y/o RSV (residuos a vacío) y/o de aceites desasfaltados, y de aceites de los productos asfaltados, tanto solos como formando una mezcla. La lista anterior no es limitante. Las parafinas resultantes del procedimiento Fischer Tropsch quedan excluidas. Dichas cargas tienen preferentemente un punto de ebullición T5 superior a 340°C, preferentemente superiores a 370°C, es decir, que el 95% de los compuestos presentes en la carga tienen un punto de ebullición superior a 340°C, y de manera preferida superior a 370°C.

El contenido en nitrógeno de las cargas tratadas en los procedimientos de acuerdo con la invención es ventajosamente superior a 500 ppm en peso, preferentemente comprendida entre 500 y 10000 ppm en peso, de manera más preferida entre 700 y 4000 ppm en peso y de manera aún más preferida entre 1000 y 4000 ppm en peso. El contenido en azufre de las cargas tratadas en los procedimientos de acuerdo con la invención está ventajosamente comprendido entre 0,01 y 5% en peso, de manera preferida entre 0,2 y 4% en peso y de manera

aún más preferida entre 0,5 y 3% en peso.

La carga puede contener, en su caso, metales. El contenido acumulado en níquel y vanadio de las cargas tratadas en los procedimientos de acuerdo con la invención es preferentemente inferior a 1 ppm en peso.

5 La carga puede contener, en su caso, asfaltenos. El contenido en asfaltenos es por lo general inferior a 3000 ppm peso, de manera preferida inferior a 1000 ppm peso, de manera aún más preferida inferior a 200 ppm peso.

Sulfuración de los catalizadores

10 Según la invención y antes de la inyección de la carga, los catalizadores utilizados en los procedimientos de acuerdo con la presente invención se someten previamente a un tratamiento de sulfuración para transformar, al menos en parte, las especies metálicas en sulfuros antes de su puesta en contacto con la carga a tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido del experto en la materia y se puede llevar a cabo mediante cualquier método ya descrito en la bibliografía, tanto in situ, es decir, dentro del reactor, como ex situ.

15 Un método de sulfuración clásico bien conocido del experto en la materia consiste en calentar el catalizador en presencia de sulfuro de hidrógeno (puro o por ejemplo, en un caudal de una mezcla de hidrógeno/sulfuro de hidrógeno) a una temperatura comprendida entre 150 y 800°C, preferentemente entre 250 y 600°C, generalmente en una zona de reacción de lecho transversal.

Lecho de protección

25 Cuando la carga contiene compuestos de tipo resinas y/o asfaltenos, es ventajoso hacer pasar previamente la carga por un lecho de catalizador o de adsorbente difieren del catalizador de hidrocrackeo o de hidrotreamiento. Los catalizadores o lechos de protección utilizados de acuerdo con la invención tienen forma de esferas o de extrudatos. Es igualmente ventajoso que el catalizador se presente en forma de extrudatos de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más concretamente, entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o no), cilíndricas trenzadas, multilobuladas (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo), anillos. La forma cilíndrica se utiliza de manera preferida, pero se puede utilizar cualquier otra forma.

30 Para resolver el problema de la presencia de contaminantes y o de venenos en la carga, los catalizadores de protección pueden, en otra realización preferida, tener formas geométricas más concretas para aumentar la fracción de huecos. La fracción de huecos de estos catalizadores está comprendida entre 0,2 y 0,75. Su diámetro exterior puede variar entre 1 y 35 mm. Entre las formas concretas posibles, sin que esta enumeración constituya una limitación, se pueden mencionar: cilindros huecos, anillos huecos, anillos Raschig, cilindros huecos dentados, cilindros huecos almenados, ruedas de carro pentaanillo, cilindros con varios orificios, etc.

35 Estos catalizadores o lechos de protección pueden haber sido impregnados con una fase activa o no. De manera preferida, Los catalizadores están impregnados con una fase hidro/deshidrogenante. De forma muy preferida, se utiliza la fase CoMo o la NiMo.

40 Estos catalizadores o lechos de protección pueden presentar macroporos. Norton-Saint-Gobain puede comercializar los lechos de protección, por ejemplo, los lechos de custodia MacroTrap®. Axens puede comercializar los lechos de protección en la familia ACT: ACT077, ACT645, ACT961 o HMC841, HMC845, HMC868 o HMC945. Puede ser particularmente ventajoso superponer estos catalizadores en al menos dos lechos de alturas variables. Los catalizadores de mayor índice de huecos se utilizan preferentemente en el primer o primeros lechos catalíticos, a la entrada del reactor catalítico. También puede ser ventajoso utilizar al menos dos reactores diferentes para estos catalizadores.

50 Los catalizadores de protección preferidos de acuerdo con la invención son los HMC y ACT961.

Realizaciones

55 Los procedimientos de hidrocrackeo de acuerdo con la invención que utilizan los catalizadores descritos anteriormente, abarcan los dominios de presión y de conversión comprendidos entre el hidrocrackeo suave al hidrocrackeo a alta presión. Por hidrocrackeo suave se entiende un hidrocrackeo que da lugar a conversiones moderadas, generalmente inferiores al 40%, y que funciona a baja presión, generalmente entre 2 MPa y 6 MPa.

60 Los procedimientos de hidrocrackeo de acuerdo con la invención pueden utilizar ventajosamente dicho catalizador descrito anteriormente solo, en uno o varios lechos catalíticos en lecho fijo, en uno o varios los reactores, en un esquema de hidrocrackeo denominado en una etapa, con o sin recirculación de líquidos de la fracción no convertida, en su caso junto con un catalizador de hidrotreamiento clásico situado corriente arriba del catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención.

65

Los procedimientos de hidrocrqueo de acuerdo con la invención pueden también utilizar ventajosamente dicho catalizador descrito anteriormente solo, en un único o varios de los reactores de lecho expandido, en un esquema de hidrocrqueo denominado en una etapa, con o sin recirculación de líquidos de la fracción no convertida, en su caso junto con un catalizador de hidrotratamiento clásico situado en un reactor de lecho fijo o de lecho expandido situado corriente arriba del catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención.

El lecho expandido funciona con retirada del catalizador usado y adición diaria de catalizador nuevo para mantener una actividad del catalizador estable.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención también se puede utilizar ventajosamente en la primera zona de la reacción de hidrotratamiento, en un pretratamiento conversor, solo o junto con otro catalizador de hidrorefino clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, en uno o varios lecho(s) catalítico(s), en uno o varios reactor(es), en lecho fijo o en lecho expandido.

15 Procedimiento en una etapa

El procedimiento de hidrocrqueo de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en un procedimiento en una etapa.

El hidrocrqueo en una etapa implica, en primer lugar y de manera general un, hidrorefino con avance que tiene por objeto realizar una hidrodeshidrogenación y una desulfuración impulsada de la carga antes de que ésta sea enviada al catalizador de hidrocrqueo propiamente dicho, especialmente si este incluye una zeolita. Este hidrorefino con avance de la carga solo implica una conversión limitada de la carga, en fracciones más ligeras, que sigue siendo insuficiente y debe completarse, por tanto, con el catalizador de hidrocrqueo más activo descrito anteriormente. Sin embargo, se debe indicar que no existe ningún tipo de separación entre los dos tipos de catalizadores. La totalidad del efluente que sale del reactor se inyecta a dicho catalizador de hidrocrqueo propiamente dicho y solamente después se lleva a cabo una separación de los productos obtenidos. Esta versión del hidrocrqueo, que se sigue denominando "once through", tiene una variante que presenta la recirculación de la fracción no convertida al reactor con vistas a una conversión más avanzada de la carga.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede aplicar por tanto ventajosamente a un procedimiento de hidrocrqueo en una etapa, en una zona de hidrocrqueo situada corriente abajo de una zona de hidrorefino, sin colocar ninguna separación intermedia entre las dos zonas.

Preferentemente, el catalizador de hidrorefino utilizado en la primera zona de reacción de hidrorefino, solo o junto con otro catalizador de hidrorefino clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, es un catalizador que comprende en su caso un elemento dopante seleccionado entre fósforo, boro y silicio, estando constituido dicho catalizador por elementos del grupo VIII no nobles y en su caso combinados con elementos del grupo VIB en un soporte de alúmina o de sílice alúmina y de manera aún más preferida dicho catalizador comprende níquel y tungsteno.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención también se puede utilizar ventajosamente en la primera zona de la reacción de hidrorefino, en un pretratamiento conversor, solo o junto con otro catalizador de hidrorefino clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, en uno o varios lecho(s) catalítico(s), en uno o varios reactor(es).

Procedimiento de una etapa en lecho fijo con separación intermedia

El procedimiento de hidrocrqueo de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en un procedimiento de una etapa en lecho fijo con separación intermedia.

Dicho procedimiento incluye ventajosamente una zona de hidrorefino, una zona que permita la eliminación parcial de amoníaco, por ejemplo, una separación instantánea en caliente, y una zona que incluye dicho catalizador de hidrocrqueo de acuerdo con la invención. Este procedimiento de hidrocrqueo de cargas de hidrocarburos en una etapa para la producción de destilados medios y en su caso de bases oleosas incluye ventajosamente al menos una primera zona de reacción de hidrorefino, y al menos una segunda zona de reacción, en la que se lleva a cabo el hidrocrqueo de al menos una parte del efluente de la primera zona de reacción. Este proceso incluye también ventajosamente una separación incompleta del amoníaco del efluente que sale de la primera zona. Esta separación se lleva a cabo ventajosamente mediante una separación instantánea en caliente intermedia. El hidrocrqueo que se realiza en la segunda zona de reacción se lleva a cabo ventajosamente en presencia de amoníaco en cantidad inferior a la cantidad presente en la carga, preferentemente inferior a 1500 ppm peso, de manera más preferida inferior a 1000 ppm en peso y de manera aún más preferida inferior a 800 ppm en peso de nitrógeno.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede aplicar por tanto ventajosamente a un procedimiento de hidrocrqueo en una etapa en lecho fijo con separación intermedia, en una zona de hidrocrqueo situada corriente abajo de una zona de hidrorefino, aplicándose una separación intermedia entre las dos zonas destinada a la

eliminación parcial de amoniaco.

5 Preferentemente, el catalizador de hidrorefino utilizado en la primera zona de reacción de hidrorefino, solo o junto con otro catalizador de hidrorefino clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, es un catalizador que comprende en su caso un elemento dopante seleccionado entre fósforo, boro y silicio, estando constituido dicho catalizador por elementos del grupo VIII no nobles y en su caso combinados con elementos del grupo VIB en un soporte de alúmina o de sílice alúmina y de manera aún más preferida dicho catalizador comprende níquel y volframio.

10 El catalizador descrito de acuerdo con la invención también se puede utilizar ventajosamente en la primera zona de la reacción de hidrorefino, en un pretratamiento conversor, solo o junto con otro catalizador de hidrorefino clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, en uno o varios lecho(s) catalítico(s), en uno o varios reactor(es).

15 Procedimiento en dos etapas

El procedimiento de hidrocrqueo de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en un procedimiento en dos etapas.

20 El hidrocrqueo en dos etapas incluye una primera etapa que tiene por objetivo, análogamente al procedimiento de "una etapa", llevar a cabo el hidrorefino de la carga, y también alcanzar una conversión de esta última en general de aproximadamente 40 a 60%. El efluente resultante de la primera etapa se somete a continuación a una separación (destilación) denominada muy frecuentemente separación intermedia, cuyo objetivo es separar los productos de conversión de la fracción no convertida. En la segunda etapa de un procedimiento de hidrocrqueo en dos etapas,
25 solamente se trata la fracción de la carga no convertida en la primera etapa. Esta separación permite que un procedimiento de hidrocrqueo en dos etapas sea más selectivo en destilados medios (queroseno + diésel) que un procedimiento en una fase. En efecto, la separación intermedia de los productos de conversión evita su "sobrecrqueo" en nafta y gas en la segunda etapa con el catalizador de hidrocrqueo. Además, se debe indicar que la fracción no convertida de la carga tratada en la segunda etapa contiene generalmente un contenido muy bajo en
30 NH₃, así como de compuestos orgánicos nitrogenados, por lo general menos de 20 ppm en peso o menos de 10 ppm en peso.

Las configuraciones de los lechos catalíticos en lecho fijo o en lecho expandido descritas en el caso de un procedimiento en una etapa se pueden utilizar ventajosamente en la primera etapa de un esquema en dos etapas,
35 tanto si el catalizador de acuerdo con la invención se utiliza solo o junto con un catalizador de hidrorefino clásico.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede aplicar por tanto ventajosamente a un procedimiento de hidrocrqueo en dos etapas, en la segunda etapa de hidrocrqueo situada corriente abajo de la primera etapa de hidrorefino, situándose una separación intermedia entre las dos zonas.

40 Para los procedimientos en una etapa y en la primera etapa de hidrorefino de los procedimientos de hidrocrqueo en dos etapas, los catalizadores de hidrorefino clásico que se pueden utilizar ventajosamente son los catalizadores que contienen en su caso un elemento dopante seleccionado entre fósforo, boro y silicio, estando constituido dicho catalizador por elementos del grupo VIII no nobles y en su caso combinados con elementos del grupo VIB en un soporte de alúmina o de sílice alúmina y de manera aún más preferida dicho catalizador comprende níquel y volframio.

Hidrotratamiento/hidrorefino de cargas de hidrocarburos

50 La invención también se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que utiliza el catalizador descrito anteriormente, pudiendo dicho procedimiento de hidrotratamiento situarse ventajosamente en solitario o corriente arriba de un procedimiento de hidrocrqueo.

55 El hidrotratamiento y el hidrorefino de cargas hidrocarbonadas tales como cortes de petróleo, cortes procedentes del carbón o los hidrocarburos producidos a partir del gas natural se refieren a la hidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidroxigenación, hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrometalación de las cargas de hidrocarburos que contienen compuestos aromáticos y/u olefinicos y/o nafténicos y/o parafinados, conteniendo en su caso dichas cargas metales y/o nitrógeno y/u oxígeno y/o azufre.

60 Más concretamente, las cargas empleadas en los procedimientos de hidrotratamiento de acuerdo con la invención 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 conversión térmica o catalítica y sus mezclas. Contienen preferentemente heteroátomos tales como azufre, oxígeno y nitrógeno y/o al menos un metal.

65

El procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención actúa ventajosamente a una temperatura comprendida entre 200 y 450 °C, preferentemente entre 250 y 440 °C, a una presión comprendida entre 1 y 25 MPa, preferentemente entre 1 y 18 MPa, a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 0,1 y 20 h⁻¹, de manera preferida entre 0,2 y 5 h⁻¹, y con un cociente hidrógeno/carga expresado en volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida generalmente comprendido entre 80 UL y 5000 UL y preferentemente entre 100 UL y 2000 UL.

Cuando dicho procedimiento de hidrotratamiento se sitúa solo o corriente arriba de un procedimiento de hidrocrackeo, el catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede utilizar ventajosamente en la zona de la reacción de hidrotratamiento, en un pretratamiento conversor, solo o junto con otro catalizador de hidrotratamiento clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, en uno o varios lecho(s) catalítico(s), en uno o varios reactor(es). El catalizador utilizado en el procedimiento de hidrocrackeo situado corriente arriba del procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención puede ventajosamente ser idéntico o diferente del catalizador utilizado en el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de la zeolita Y desaluminada inicial Z1 según la invención

100 g de la zeolita NaY cruda síntesis se intercambia 3 veces por una disolución 1 N de NH₄NO₃ a una temperatura de 80 °C para obtener la zeolita NH₄Y. La zeolita NH₄Y se somete a continuación a un tratamiento térmico a 700 °C durante 3 h en presencia de 60% de vapor de agua. El tratamiento térmico se lleva a cabo usando un caudal de gas en forma de vapor de agua y de aire de 2 l/h/g de zeolita. La zeolita se somete a continuación a un tratamiento con una disolución de 2 mol/l de HNO₃ (V/P = 15) durante 3 h a 80 °C. La zeolita finalmente se filtra y se seca durante 12 h a 120 °C. La zeolita está ahora en forma HY desaluminada.

La zeolita HY desaluminada obtenida Z1 tiene una relación atómica global Si/Al = 6,2 medida mediante fluorescencia de rayos X, una fracción en peso de átomos de aluminio de fuera de la red inicial igual al 37% en peso con respecto al peso total de aluminio presente en la zeolita y determinado mediante RMN del aluminio, un volumen de mesoporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno igual a 0,15 ml.g⁻¹, y un parámetro cristalino inicial a₀ de la celdilla unidad igual a 24,35 Å, determinado mediante DRX.

Ejemplo 2 - Preparación de la zeolita Y desaluminada inicial Z2 no según la invención

La zeolita Z1 preparada en el ejemplo 1 se somete a una segunda serie de tratamiento térmico en presencia de vapor de agua y un tratamiento de ataque ácido por lavado ácido. El segundo tratamiento térmico se realiza a 750 °C, utilizando 80% de vapor de agua y la disolución de ácido utilizada es de 5 mol/l durante 5 h.

La zeolita HY desaluminada Z2 tiene una relación atómica global Si/Al = 25,4 medida mediante fluorescencia de rayos X, una fracción en peso de átomos de aluminio de fuera de la red inicial igual al 12% en peso con respecto al peso total de aluminio presente en la zeolita determinada mediante RMN del aluminio, un volumen de mesoporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno igual a 0,18 ml.g⁻¹, y un parámetro cristalino inicial a₀ de la celdilla unidad igual a 24,25 Å, determinado mediante DRX.

Ejemplo 3 • Preparación de la zeolita modificada Z3 según la invención utilizada en el catalizador según la invención.

100 g de zeolitas HY desaluminadas Z1 con una relación atómica global Si/Al = 6,2 medida por FX preparados en el Ejemplo 1 se mezclan con 1 l de una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N a 60 °C durante 30 min. Tras un enfriamiento rápido en agua helada, la suspensión se filtra y la zeolita se lava a 50 °C y se seca una noche a 120 °C. La zeolita Y desaluminada modificada se intercambia a continuación 3 veces por una disolución 1 N de NH₄NO₃ a una temperatura de 80 °C para obtener la forma NH₄⁺ parcialmente intercambiada. Finalmente, la zeolita se calcina a 450 °C durante 2 h con un flujo de aire de 1 l/h/g de zeolita. Las caracterizaciones de la zeolita Z3 medidas por adsorción/desorción de nitrógeno, por fluorescencia de rayos X, por RMN de ²⁷Al, y de ²⁹Si y por adsorción de piridina seguida por IR se proporcionan en la tabla 1.

Ejemplo 4 - Preparación de la zeolita modificada Z4 no según la invención

100 g de la zeolita Y desaluminada Z2 con relación Si/Al global igual a 25,4 se mezclaron con 1 l de una disolución de hidróxido de sodio 0,3 N a 60 °C durante 1 h 30. Tras un enfriamiento rápido en agua helada, la suspensión se filtra y la zeolita se lava a 50 °C y se seca una noche a 120 °C. La zeolita Y desaluminada modificada se intercambia a continuación 3 veces por una disolución 1 N de NH₄NO₃ a una temperatura de 80 °C para obtener la forma NH₄⁺ parcialmente intercambiada. Finalmente, la zeolita se calcina a 450 °C durante 2 h con un flujo de aire de 1 l/h/g de zeolita. Las caracterizaciones de la zeolita Z4 medidas por adsorción/desorción de nitrógeno, por fluorescencia de rayos X, por RMN de ²⁷Al, y de ²⁹Si y por adsorción de piridina seguida por IR se proporcionan en la tabla 1.

Tabla 1: Caracterización de las muestras.

	zeolita Z1 inicial no modificada según la invención	zeolita Z2 inicial no modificada no según la invención	zeolita Z3 modificada según la invención	zeolita Z4 modificada no según la invención
Si/Al global (FX)	6,2	25,4	4,7	13,8
% Al _{VI} (RMN)	37	12	33	13
S _{BET} (m ² /g)	778	791	743	709
Vol. mesoporos (ml/g)	0,15	0,18	0,28 (+86%)	0,30 (+72%)
Vol. microporos (ml/g)	0,28	0,27	0,25 (-11%)	0,14 (-44%)
Acidez de Brönsted (a.u.)	4,3	2,1	5,4 (+25%)	1,9 (-10%)

Ejemplo 5 • Preparación de los catalizadores

- 5 Los soportes de catalizador según la invención que contienen las zeolitas modificadas (Z3 y Z4) o no (Z1 y Z2) se fabrican utilizando 18,5 g de zeolita mezclados con 81,5 g de una matriz compuesta de boemita tabular ultrafina o gel de alúmina comercializado con el nombre SB3 por la empresa Condea Chemie GmbH. Esta mezcla pulverulenta se mezcla a continuación con una disolución acuosa que contiene ácido nítrico al 66% en peso (7% en peso de ácido por gramo de gel seco) y luego se mezcla durante 15 minutos. La pasta mezclada se extrude a continuación a través de una boquilla de diámetro 1,2 mm. Los extrudatos se calcinan a continuación a 500°C durante 2 horas con aire.

- 15 Los extrudatos de soporte así preparados se impregnan en seco mediante una disolución de una mezcla de heptamolibdato de amonio y de nitrato de níquel y se calcinan al aire a 550°C in-situ en el reactor. Los catalizadores C1, C2, C3 y C4 se preparan de esta forma a partir de zeolitas no modificadas Z3 y Z4 y de zeolitas Z1 y Z2, respectivamente. Los contenidos en peso de óxido en los catalizadores obtenidos se indican en la tabla 2.

Tabla 2: Características de los catalizadores.

	C1 (no según la invención)	C2 (no según la invención)	C3 (según la invención)	C4 (no según la invención)
Zeolita base del catalizador	Z1 no modificada	Z2 no modificada	Z3 modificada de acuerdo con la invención	Z4 modificada
MoO ₃ (% en peso)	12,3	12,2	12,3	12,0
NiO (% en peso)	3,0	3,3	3,1	3,0
SiO ₂ (% en peso)	14,3	14,1	13,9	14,1
Resto hasta 100% (mayoritariamente compuesta de Al ₂ O ₃ (% en peso))	70,4	70,4	70,7	70,9

20 Ejemplo 6: Comparación de los catalizadores en el hidrocrqueo de una etapa para un destilado a vacío.

- 25 Los catalizadores cuya preparación se ha descrito en los ejemplos anteriores se utilizan en condiciones de hidrocrqueo a conversión elevada (60-100%). La carga de petróleo es un destilado obtenido a vacío que se ha sometido a una primera etapa de hidrorefino con un catalizador cuyas características principales se proporcionan en la Tabla 3.

No se aplica ninguna etapa de separación intermedia entre la etapa previa de hidrorefino y la etapa de hidrocrqueo.

Tabla 3: Propiedades de la carga utilizada.

Densidad (20/4)	0,869
Azufre (ppm peso)	502
Nitrógeno (ppm peso)	10

Destilación simulada	
punto inicial	298°C
punto 10%	369°C
punto 50%	427°C
punto 90%	481°C
punto final	538°C

Se añade a la carga un 0,6% en peso de anilina y un 2% en peso de disulfuro de dimetilo para simular las presiones parciales de H₂S y de NH₃ presentes en la segunda etapa de hidrocrackeo. La carga así preparada se inyecta en la unidad de ensayo de hidrocrackeo que incluye un reactor de lecho fijo con circulación ascendente de la carga ("up flow"), en el que se han introducido 80 ml de catalizador. El catalizador se sulfuró con una mezcla n-hexano/DMDS + anilina hasta 320°C. Los autores desean reseñar que cualquier método de sulfuración in-situ o ex-situ es adecuado. Tras realizar la sulfuración, se puede transformar la carga descrita en la Tabla 3. Las condiciones operativas de la unidad de ensayo se proporcionan en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de ensayo de los catalizadores.

Presión total	9 MPa
Catalizador	80 cm ³
Caudal de hidrógeno	80 Uh
Caudal de carga	80 cm ³ /h

Los rendimientos catalíticos se expresan mediante la temperatura que permite alcanzar un nivel de conversión bruta del 70% y por los rendimientos en gasolina y combustible de aviación (queroseno). Estos resultados catalíticos se miden en el catalizador después de que haya transcurrido un período de estabilización, generalmente de al menos 48 horas.

La conversión bruta CB es igual a:

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

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

El rendimiento en combustible de aviación (queroseno, 150-250, a continuación Rdt Kero) es igual al % en peso de compuestos con 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 con un punto de ebullición comprendido entre 250 y 380°C en los efluentes.

La temperatura de reacción se fija de manera que se alcance una conversión bruta CB igual al 70% en peso. En la Tabla 5, los autores indican la temperatura de reacción y los rendimientos para destilados ligeros y medios para los catalizadores descritos en los ejemplos anteriores.

Tabla 5: Actividades catalíticas de los catalizadores para hidrocrackeo.

	T(°C)	Rdt queroseno (% en peso)	Rdt gasóleo (% en peso)
C1 no de acuerdo con la invención (preparada a partir de Z1 no modificada)	386	23,9	19,3
C2 no de acuerdo con la invención (preparada a partir de Z2 no modificada)	391	19,9	17,2
C3 de acuerdo con la invención (preparada a partir de Z3 modificada según la invención)	384	24,1	22,4
C4 no de acuerdo con la invención (preparada a partir de Z4 no modificada)	393	20,3	18,2

El catalizador C3 preparado con la zeolita modificada Z3 de acuerdo con la invención proporciona una actividad en la hidroconversión del destilado obtenido a vacío y una selectividad para destilados medios (queroseno + gasóleo) mejoradas notablemente en comparación con los catalizadores C2 y C4 respectivamente preparados a partir de una zeolita no modificada y que no tiene la relación global Si/Al necesaria Z2 y a partir de una zeolita Z3 modificada preparada a partir de Z2 y también comparada con el catalizador C1 preparado a partir de la zeolita inicial Z1 no modificada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrocrackeo y/o de hidrotreatmento de cargas de hidrocarburos que utiliza un catalizador que comprende una fase activa que incluye al menos un elemento hidro-deshidrogenante seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tanto solos o mezclados, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminada que tiene una relación atómica global inicial entre silicio y aluminio comprendida entre 2,5 y 20, una fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red inicial superior al 10%, con respecto al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen de mesoporos inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno superior a $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$, y un parámetro cristalino inicial a_0 de la celdilla unidad comprendido entre 24,38 Å y 24,30 Å, estando dicha zeolita modificada mediante un procedimiento de modificación que incluye a) una etapa de tratamiento básico que consiste en mezclar dicha zeolita Y desaluminada con una disolución acuosa básica, siendo dicha disolución acuosa básica una disolución de compuestos básicos seleccionados entre las bases alcalinas y las bases fuertes no alcalinas, realizándose dicha etapa a) a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C y durante un plazo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 h y al menos una etapa c) de tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200 y 700°C, siendo dicho catalizador un catalizador en fase sulfuro.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB combinado con al menos un metal no noble del grupo VIII, estando el contenido de metal del grupo VIB comprendido, en equivalente de óxido, entre 5 y el 40% en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador y estando comprendido el contenido de metal no noble del grupo VIII, en equivalente de óxido, entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al peso total del catalizador.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 donde la zeolita inicial Y desaluminada presenta, antes de ser modificada, una relación atómica global inicial de silicio con respecto al aluminio entre 2,7 y 10,0.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 donde la zeolita inicial Y desaluminada presenta, antes de ser modificada, una fracción en peso de átomos de aluminio fuera de la red inicial superior al 30% en peso con respecto a la masa total del aluminio presente en la zeolita.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, donde las bases alcalinas utilizadas en la disolución acuosa básica de la etapa a) se seleccionan entre carbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos, y las bases no alcalinas se seleccionan entre amonios cuaternarios, tanto solos como formando una mezcla.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 donde, cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita Y desaluminada inicial con una disolución acuosa básica de compuestos seleccionados entre bases alcalinas, el procedimiento de modificación de dicha zeolita incluye una etapa b) de al menos un intercambio parcial o total de dichos cationes alcalinos pertenecientes a los grupos IA y IIA de la tabla periódica introducidos en la etapa a) los cationes NH_4^+ .
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 donde, cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicha zeolita Y desaluminada inicial con una disolución acuosa básica de compuestos seleccionados entre bases no alcalinas seleccionadas entre amonios cuaternarios, tanto solos como formando una mezcla, el procedimiento de modificación de dicha zeolita Y desaluminada inicial no incluye una etapa b) de al menos un intercambio parcial o total intermedio.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 donde dicho procedimiento actúa en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200°C, con 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 relación volumétrica litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 l/l.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 donde dicho procedimiento se aplica a un procedimiento denominado en una etapa.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 donde dicho catalizador se utiliza en una zona de hidrocrackeo situada corriente abajo de una zona de hidrotreatmento, sin colocar ninguna separación intermedia entre las dos zonas.