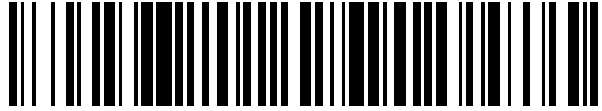


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 271**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/12 (2006.01)
C10G 47/20 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/10 (2006.01)
B01J 29/14 (2006.01)
B01J 29/16 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10782646 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2488609**

54 Título: **Proceso de hidrocraqueo que usa una zeolita modificada**

30 Prioridad:

13.10.2009 FR 0904911

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

27.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SIMON, LAURENT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 530 271 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

Proceso de hidrocrqueo que usa una zeolita modificada

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso de hidroconversión y en particular a un proceso de hidrocrqueo y/o de hidrotamiento que usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un elemento de hidro-deshidrogenación seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tanto solos como en mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita modificada de acuerdo con un proceso de modificación que comprende al menos a) una etapa de introducción de al menos un catión alcalino que pertenece a los grupos IA o IIA de la tabla periódica, b) una etapa de tratamiento de dicha zeolita en presencia de al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio, c) al menos una etapa de intercambio parcial de cationes alcalinos por cationes NH_4^+ de tal manera que la proporción de cationes alcalinos que permanece en la zeolita modificada al final de la etapa c) sea tal que la relación molar de catión alcalino/Aluminio esté comprendida entre 0,2:1 y 0,01:1 y d) al menos una etapa de tratamiento térmico, presentando dicha zeolita, antes de su modificación, al menos una serie de canales cuya abertura está definida por un anillo con 12 átomos de oxígeno (12MR), siendo dicho catalizador un catalizador en fase de 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 parafínicos con exclusión de las cargas resultantes del proceso de Fischer-Tropsch y que contengan en su caso metales, y/o nitrógeno, y/u oxígeno y/o azufre.

El objetivo del proceso de hidrocrqueo es básicamente la producción de destilados medios, es decir una fracción de queroseno que tenga un punto de ebullición comprendido entre 150 y 250 °C, y una fracción de gasóleo que tenga un punto de ebullición comprendido entre 250 y 380 °C.

Técnica anterior

El hidrocrqueo de fracciones de petróleo pesado es un proceso muy importante del refinado que permite producir, a partir de cargas pesadas excedentes y con poco valor, fracciones más ligeras tales como gasolinas, combustibles para reactores y combustibles diesel ligeros buscados por las refinerías para ajustar su producción a la estructura de la demanda. Algunos procesos de hidrocrqueo permiten obtener del mismo modo un residuo altamente purificado que puede proporcionar excelentes bases para aceites. Con respecto al craqueo catalítico, el interés del hidrocrqueo catalítico es proporcionar destilados medios de muy buena calidad. Por otro lado, la gasolina producida presenta un índice de octano mucho más bajo que el de la obtenida a partir de craqueo catalítico.

El hidrocrqueo es un proceso que obtiene su flexibilidad de tres elementos principales, que son, las condiciones de funcionamiento usadas, los tipos de catalizadores usados y el hecho de que el hidrocrqueo de cargas de hidrocarburos se puede realizar en una o dos etapas.

Todos los catalizadores de hidrocrqueo usados en los procesos de hidrocrqueo son de tipo bifuncional, que asocia un grupo funcional ácido a una función de hidrogenación. El grupo funcional ácido se proporciona mediante soportes cuyas superficies varían normalmente de 150 a 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y que presentan una acidez superficial, tales como las alúminas halogenadas (cloradas o fluoradas en particular), las combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, los amorfos de sílice-alúmina 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 una asociación de al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica con al menos un metal del grupo VIII.

El equilibrio entre los dos grupos funcionales ácido y de hidrogenación es uno de los parámetros que controla la actividad y la selectividad del catalizador. Un grupo funcional 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 VVH 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, un grupo funcional ácido fuerte y una función de hidrogenación débil proporcionan catalizadores activos, pero que presentan 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 usan para producir destilados medios de buena calidad, y, en su caso, bases oleosas. Estos catalizadores se usan, por ejemplo, en los procesos de una etapa. El inconveniente de estos catalizadores basados en soporte amorfo es su baja actividad.

Los catalizadores que contienen, por ejemplo, zeolita Y de tipo estructural FAU, o los catalizadores que contienen por ejemplo una zeolita de tipo beta que presentan a su vez una actividad catalítica superior a la de las sílice-alúminas, pero presentan selectividades más débiles en destilados medios (combustibles de aviación y gasóleos).

Esta diferencia se atribuye la diferencia de fuerza de los sitios ácidos con respecto a los dos tipos de materiales.

La modificación de la zeolita mediante la deposición de compuestos que contienen al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio se ha estudiado ampliamente en el pasado. Además, se puede
 5 mencionar la Patente de Estados Unidos N° 4.402.867 que describe un método de preparación de un catalizador a base de zeolita que comprende una etapa que consiste en depositar en fase acuosa al menos un 0,3 % en peso de sílice amorfa en el interior de los poros de la zeolita. La Patente de Estados Unidos N° 4.996.034 describe un proceso de sustitución de átomos de aluminio presentes en una estructura zeolítica por átomos de silicio, realizándose dicho proceso en una sola etapa en medio acuoso usando sales de fluorosilicatos. La patente de
 10 Estados Unidos N° 4.451.572 describe la preparación de un catalizador zeolítico que comprende una etapa de deposición de materiales organosilícicos en fase vapor o líquida, siendo las zeolitas previstas des zeolitas de poros grandes, en particular la zeolita Y. La zeolita tratada con este método contiene sin embargo más de un 23 % de catión alcalino Na⁺ en la estructura de la zeolita después de la modificación.

15 **Interés de la invención**

Los trabajos de investigación efectuados por el solicitante con respecto a la modificación de numerosas zeolitas y sólidos microporosos cristalizados y con respecto a las fases activas de hidrogenación, le han llevado a descubrir que, de forma sorprendente, un catalizador de hidrocrqueo y/o de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que
 20 comprenden una fase activa que contiene al menos un elemento de hidro-deshidrogenación seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tomados solos o en mezcla y un soporte que comprende al menos una zeolita que presenta al menos una serie de canales cuya abertura está definida por un anillo con 12 átomos de oxígeno (12MR), estando dicha zeolita modificada por a) al menos una etapa de introducción de al menos un catión alcalino que pertenece a los grupos IA o IIA de la tabla periódica y preferentemente el catión alcalino Na⁺, b) una etapa de tratamiento de dicha zeolita en presencia de al menos un
 25 compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio, c) al menos una etapa de intercambio parcial de cationes alcalinos por cationes NH₄⁺ y d) al menos una etapa de tratamiento térmico, siendo dicho catalizador un catalizador en fase de sulfuro y que comprende en su caso al menos una matriz amorfa, en su caso al menos un elemento dopante en cantidad controlada elegido entre fósforo, boro y silicio, en su caso al menos un elemento del
 30 grupo VB de la tabla periódica de los elementos, y en su caso un elemento del grupo VIIA, permitía obtener una actividad más elevada, es decir un nivel de conversión más elevado, de hidrocrqueo, y de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos todo permitiendo obtener un rendimiento en destilados medios (queroseno y gasóleos) más elevado y por lo tanto minimizar el rendimiento de nafta.

35 **Descripción detallada del catalizador de acuerdo con la invención**

De acuerdo con la invención, el proceso usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un elemento de hidro-deshidrogenación seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tomados solos o en mezcla, siendo dicho catalizador un catalizador en fase de sulfuro.

40

La fase de hidrogenación

Preferentemente, los elementos del grupo VIB de la tabla periódica se eligen entre el grupo formado por tungsteno y molibdeno, tomados solos o en mezcla. De acuerdo con un modo de realización preferente, el elemento de hidro-deshidrogenación elegido entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es el molibdeno. De acuerdo con otro modo de realización preferente, el elemento de hidro-deshidrogenación elegido entre el grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es el tungsteno.

45

Preferentemente, los elementos no nobles del grupo VIII de la tabla periódica se eligen entre el grupo formado por cobalto y níquel, tomados solos o en mezcla. De acuerdo con un modo de realización preferente, el elemento de hidro-deshidrogenación elegido entre el grupo formado por los elementos del grupo VIII no noble es el cobalto. De acuerdo con otro modo de realización preferente, el elemento de hidro-deshidrogenación elegido entre el grupo formado por los elementos del grupo VIII no noble es el níquel.

50

Preferentemente, dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, siendo elegidos los elementos no nobles del grupo VIII entre el grupo formado por cobalto y níquel, tomados solos o en mezcla y los elementos del grupo VIB siendo elegidos entre el grupo formado por tungsteno y molibdeno, tomados solos o en mezcla.

55

De una forma ventajosa, se usan las asociaciones de metales siguientes: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, las asociaciones preferentes son: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel-tungsteno e incluso de forma más ventajosa níquel-molibdeno y níquel-tungsteno.

60

En el caso en el que el catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB está comprendido de forma ventajosa, en equivalente óxido, entre un 5 y un 40 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador, de manera preferente entre un 10 y un 35 % en peso y de manera más preferente entre un 15 y un 30 % en peso y el contenido

65

de metal no noble del grupo VIII está comprendido de forma ventajosa, en equivalente óxido, entre un 0,5 y un 10 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador, de manera preferente entre un 1 y un 8 % en peso y de manera más preferente entre un 1,5 y un 6 % en peso.

5 En el caso en el que el catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, dicho catalizador es un catalizador sulfurado.

Del mismo modo es posible usar asociaciones de tres metales por ejemplo níquel-cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno-tungsteno, níquel-cobalto-tungsteno.

10 De una forma ventajosa, se usan las asociaciones de metales siguientes: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno, níquel-niobio-tungsteno, cobalto-niobio-tungsteno, siendo las asociaciones preferentes: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno. Del mismo modo es posible usar asociaciones de cuatro metales por ejemplo níquel-cobalto-niobio-molibdeno.

15 Del mismo modo, el catalizador puede contener de forma ventajosa:

- de un 0 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso y de manera incluso más preferente de un 0,1 a un 10 % en peso con respecto a la masa total del catalizador de al menos un elemento dopante elegido entre el grupo que consiste en silicio, boro y fósforo, que no incluye silicio contenido en la estructura de la zeolita y en su caso
- 20 - de un 0 a un 60 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 50 % en peso, y de manera incluso más preferente de un 0,1 a un 40 % en peso con respecto a la masa total del catalizador, de al menos un elemento elegido entre el grupo VB y que preferentemente niobio y en su caso incluso
- de un 0 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso y de manera incluso más preferente de un 0,1 a un 10 % en peso con respecto a la masa total del catalizador de al menos un elemento elegido entre el grupo VIIA, preferentemente flúor.

De acuerdo con la invención, el catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención comprende un soporte que comprende al menos una zeolita modificada y de forma ventajosa una matriz mineral porosa de tipo óxido, comprendiendo dicho soporte y preferentemente estando constituido por, preferentemente:

- de un 0,1 a un 99,8 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 80 % en peso, de manera incluso más preferente de un 0,1 a un 70 % en peso, y de manera más preferente de un 0,1 a un 50 % en peso de zeolita modificada de acuerdo con la invención con respecto a la masa total del catalizador,
- 35 - de un 0,2 a un 99,9 % en peso, preferentemente de un 20 a un 99,9 % de manera preferente de un 30 a un 99,9 % en peso, y de manera más preferente de un 50 a un 99,9 % en peso con respecto a la masa total del catalizador, de al menos una matriz mineral porosa de tipo óxido.

La zeolita de acuerdo con la invención

40 De acuerdo con la invención, la zeolita contenida en el soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención, comprende al menos una serie de canales cuya abertura está definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno (12MR) antes de su modificación. Dicha zeolita se elige entre las zeolitas definidas en la clasificación "Atlas of Zeolite Structure Types", Ch. Baerlocher, L. B. Mc Cusker, D.H. Olson, 6ª Edición, Elsevier, 2007, Elsevier" que presenta al menos una serie de canales cuya abertura de poros está definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno. La zeolita usada inicialmente, antes de su modificación, contiene de forma ventajosa, además de al menos una serie de canales cuya abertura de poros está definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno (12MR), al menos una serie de canales cuya abertura de poros está definida por un anillo que contiene 8 átomos de oxígeno (8 MR) y/o al menos una serie de canales cuya abertura de poros está definida por un anillo que contiene 10 átomos de oxígeno (10 MR).

50 La zeolita puede contener de forma ventajosa al menos otro elemento T, diferente del silicio y del aluminio, que se integra en forma que tetraédrica en la estructura de la zeolita. Preferentemente, dicho elemento T se elige entre hierro, germanio, boro y titanio y representa una porción de peso comprendida entre un 2 y un 30 % del conjunto de átomos constituyentes de la estructura zeolítica distintos de los átomos de oxígeno. La zeolita presenta entonces una relación atómica (Si + T)/Al comprendida entre 2 y 200, preferentemente comprendida entre 3 y 100 y de manera más preferente comprendida entre 4 y 80, estando T definido como anteriormente.

55 Preferentemente, la zeolita usada inicialmente es una zeolita FAU y de manera muy preferente, la zeolita inicial es la zeolita Y.

Dicha zeolita se puede desaluminar de forma ventajosa de todas las maneras conocidas por el experto en la materia, de modo que la relación atómica de estructura de silicio sobre aluminio de la zeolita esté comprendida entre 2,5 y 200, de manera preferente entre 3 y 100 y de manera incluso más preferente entre 4 y 80. La relación atómica de estructura de silicio sobre aluminio Si/Al de la zeolita se mide por RMN del silicio y del aluminio de acuerdo con un método conocido por el experto en la materia.

60 La zeolita de tipo estructural FAU que ha experimentado una o varias etapas de desaluminación que presenta redes tridimensionales de canales cuya abertura está definida por un anillo de 12 átomos de oxígeno (12 MR) es conveniente para el uso del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención. Preferentemente, la zeolita usada inicialmente es una zeolita FAU desaluminada y de manera muy preferente, la zeolita inicial es la zeolita Y

desaluminada.

Proceso de modificación de la zeolita contenida en el soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención.

5 De acuerdo con la invención, la zeolita contenida en el soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención, que presenta inicialmente, antes de su modificación, al menos una serie de canales cuya abertura está definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígenos, y preferentemente la zeolita Y desaluminada, se modifica mediante a) una etapa de introducción de al menos un catión alcalino que pertenece a los grupos IA o IIA de la tabla
10 periódica, b) una etapa de tratamiento de dicha zeolita en presencia de al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio, c) al menos una etapa de intercambio parcial de cationes alcalinos por cationes NH_4^+ y d) al menos una etapa de tratamiento térmico.

15 Dicha zeolita inicial por lo tanto se modifica de acuerdo con un procedimiento de modificación que comprende al menos una etapa a) de introducción de al menos un catión alcalino que pertenece a los grupos IA y IIA de la tabla periódica de los elementos, eligiéndose el dicho o dichos cationes preferentemente entre los cationes Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} y Ca^{2+} y de manera muy preferente, dicho catión es el catión Na^+ . Esta etapa se puede realizar por todos los métodos conocidos por el experto en la materia y preferentemente, esta etapa se realiza mediante el método denominado de intercambio de iones.

20 Al final de la etapa a) del proceso de modificación, la zeolita contenida en el soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención se encuentra en forma catiónica.

25 El proceso de modificación de dicha zeolita comprende además una etapa b) de tratamiento en presencia de al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio. Esta etapa se denomina etapa de selectivación de dicha zeolita. Por "selectivación", se entiende en el sentido de la presente invención, la neutralización de la acidez de cada uno de los cristales de la zeolita catiónica. La neutralización de la acidez se puede realizar mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Los métodos convencionales usan generalmente compuestos moleculares que contienen átomos que pueden interactuar con los sitios de los cristales de la zeolita. Los compuestos moleculares usados en el contexto de la invención son compuestos moleculares orgánicos o inorgánicos que contienen uno o varios átomos de silicio.

30 Además, de acuerdo con la etapa b) de tratamiento, la zeolita catiónica preparada de acuerdo con la etapa a), se somete a una etapa de tratamiento en presencia de al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio. Dicha etapa b) permite la deposición de una capa de dicho compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio en la superficie de los cristales de la zeolita que se transformará después de la etapa c) en una capa de sílice amorfa sobre la superficie de cada uno de los cristales de la zeolita.

35 Preferentemente, el compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio se elige entre los compuestos de fórmula Si-R_4 y $\text{Si}_2\text{-R}_6$ en la que R se elige entre hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, acilo, un grupo alcoxi ($\text{O-R}'$), un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) o un halógeno, si preferentemente un grupo alcoxi ($\text{O-R}'$). En el seno de una misma molécula Si-R_4 o $\text{Si}_2\text{-R}_6$, el grupo R de forma ventajosa puede ser idéntico o diferente. Preferentemente, el compuesto molecular se elige entre los compuestos de fórmula Si_2H_6 o $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)$. Por lo tanto, el compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio usado en la etapa b) del proceso de acuerdo con la invención puede ser de forma ventajosa un compuesto de tipo silano, disilano, alquilsilano, alcoxisilano o siloxano.

40 Dicho compuesto molecular usado para la puesta en práctica de la etapa b) de acuerdo con la invención comprende preferentemente además dos átomos de silicio por molécula.

45 De manera muy preferente, dicho compuesto molecular presenta una composición de fórmula general $\text{Si}(\text{OR}')_4$ en la que R' es un grupo alquilo, arilo o acilo, preferentemente un grupo alquilo y de manera más preferente un grupo etilo. De manera muy preferente, el compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio es el compuesto molecular tetraetilortosilicato (TEOS) de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

50 Dicha etapa b) del proceso de modificación que consiste en tratar la zeolita catiónica intercambiada de acuerdo con la etapa a) en presencia de al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio, se realiza de forma ventajosa mediante deposición de dicho compuesto sobre las superficies interna y externa de la zeolita. Se puede proceder a una deposición en fase gaseosa denominada deposición CVD ("Deposición Química de Vapor") o a una deposición en fase líquida denominada de posición CLD ("Deposición Química de Líquido") mediante todos los métodos conocidos por el experto en la materia. De manera preferente, dicha etapa b) se realiza procediendo a la deposición de dicho compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio en fase líquida.

55 Si la etapa b) del proceso de modificación se realiza mediante deposición en fase gaseosa (CVD), se realiza de forma ventajosa en un reactor de lecho fijo. Previamente a la reacción de deposición en fase gaseosa (CVD) en dicho reactor de lecho fijo, la zeolita se activa preferentemente. La activación de la zeolita en el reactor de lecho fijo se realiza con oxígeno, con aire o con gas inerte, o con una mezcla de aire y gas inerte u oxígeno y gas inerte. La temperatura de activación de la zeolita está comprendida de forma ventajosa entre 100 y 600 °C, y de forma muy ventajosa entre 300 y 550 °C. El compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio que se debe depositar sobre la superficie externa de cada uno de los cristales de la zeolita se envía al reactor en fase de vapor, diluyéndose dicho compuesto molecular en un gas vector que puede ser hidrógeno (H_2), aire, argón (Ar), helio (He),

incluso nitrógeno (N₂), preferentemente el gas vector es un gas inerte elegido entre Ar, He, y N₂. Dicho compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio se deposita sobre la superficie externa de dicha zeolita en fase de vapor. Para obtener una capa de sílice amorfa de calidad óptima sobre la superficie externa de la zeolita al final de la etapa c), es necesario escogerían las condiciones de funcionamiento para la deposición del compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio. En particular, la temperatura del lecho de zeolita durante la deposición está comprendida preferentemente entre 10 y 300 °C, y muy preferentemente comprendida entre 50 y 200 °C, la presión parcial, en la fase gaseosa, del compuesto molecular a depositar sobre la superficie externa de la zeolita está comprendida preferentemente entre 0,1 y 50 kPa, y muy preferentemente comprendida entre 1 y 20 kPa, la duración de la reposición está comprendida preferentemente entre 10 minutos y 10 horas y de forma muy precedente comprendida entre 30 minutos y 5 horas e incluso más preferentemente entre 1 y 3 horas.

Si la etapa b) del proceso de modificación se realiza por deposición en fase líquida (CLD), se realiza de forma ventajosa con agitación. Una deposición en fase CLD se puede realizar bien en medio acuoso, o bien en un disolvente orgánico. Después de la impregnación en medio acuoso del compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio, se podrá o no añadir uno o varios tensioactivos en la solución de impregnación. La deposición CLD es bien conocida por el experto en la materia (Chon y *al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 105, 2059-2065, 1997). De manera preferente, dicho compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio se deposita sobre la superficie externa de dicha zeolita en un disolvente orgánico anhidro. El disolvente orgánico se erige de forma ventajosa entre las moléculas saturadas o insaturadas que contienen de 5 a 10 átomos de carbono, y de manera preferente de 6 a 8 átomos de carbono. Para obtener una capa de sílice amorfa de calidad óptima sobre la superficie externa de la zeolita al final de la etapa c), es necesario escoger bien las condiciones de funcionamiento para la deposición del compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio. En particular, la temperatura de la solución de disolvente orgánico está comprendida preferentemente entre 10 y 100 °C, y muy preferentemente comprendida entre 30 y 90 °C. La cantidad de sílice añadida a la solución de disolvente anhidro está comprendida de forma ventajosa entre un 0,0001 y un 5 % en peso, preferentemente entre un 0,0001 y un 2 % en peso, y de manera incluso más preferente entre un 0,0005 y un 1 % en peso con respecto a la cantidad de zeolita. La duración de la deposición está comprendida preferentemente entre 5 minutos y 10 horas, preferentemente comprendida entre 30 minutos y 5 horas e incluso más preferentemente entre 1 y 3 horas.

El proceso de modificación de la zeolita comprende a continuación una etapa c) que corresponde a al menos un intercambio parcial de los cationes alcalinos que pertenecen a los grupos IA y IIA de la tabla periódica introducidos después de la etapa a) y preferentemente cationes Na⁺ por cationes NH₄⁺. Por intercambio parcial de los cationes alcalinos y preferentemente cationes Na⁺, por cationes NH₄⁺, se entiende el intercambio de un 80 a un 99 %, de manera preferente de un 80 a un 98,5 %, de manera más preferente de un 85 a un 98 % y de manera incluso más preferente de un 90 a un 98 % de los cationes alcalinos y preferentemente de los cationes Na⁺ por cationes NH₄⁺. La cantidad de cationes alcalinos que permanecen y preferentemente, la cantidad de cationes Na⁺ que permanecen en la zeolita modificada, con respecto a la cantidad de cationes NH₄⁺ presente inicialmente en la zeolita, está comprendida de forma ventajosa entre un 1 y un 20 %, preferentemente entre un 1,5 y un 20 % de manera preferente, entre un 2 y un 15 % y de manera más preferente entre un 2 y un 10 %.

Preferentemente, para esta etapa, se procede a varios intercambios iónicos con una solución que contiene al menos una sal de amonio elegida entre las sales de clorato, sulfato, nitrato, fosfato, o acetato de amonio, con el fin de 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 NH₄NO₃.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, el contenido de cationes alcalinos que permanecen y preferentemente de cationes Na⁺ en la zeolita modificada al final de la etapa c) es preferentemente tal que la relación molar de catión alcalino/Aluminio y preferentemente la relación molar de Na/Al, está comprendida entre 0,2:1 y 0,01:1, preferentemente comprendida entre 0,2:1 y 0,015:1, de manera más preferente comprendida entre 0,15:1 y 0,02:1 y de manera incluso más preferente entre 0,1:1 y 0,02:1. La relación de Na/Al deseada se obtiene ajustando la concentración de NH₄⁺ de la solución de intercambio catiónico, la temperatura del intercambio catiónico y el índice de intercambio catiónico. La concentración de la solución de NH₄⁺ en la solución varía de forma ventajosa entre 0,01 y 12 mol/l, y preferentemente entre 1 y 10 mol/l. La temperatura de la etapa de intercambio está comprendida de forma ventajosa entre 20 y 100 °C, preferentemente entre 60 y 95 °C, de manera preferente entre 60 y 90 °C de manera más preferente entre 60 y 85 °C y de manera incluso más preferente entre 60 y 80 °C. El índice de de intercambio catiónico varía de forma ventajosa entre 1 y 10 y preferentemente entre 1 y 4.

El mantenimiento de un contenido controlado de cationes alcalinos y preferentemente de cationes Na⁺ en lugar de protones permite neutralizar los sitios de Brønsted y de Lewis más ácidos de la zeolita, lo que disminuye el craqueo secundario de las moléculas de los destilados medios en la gasolina durante las reacciones de hidrocrqueo. Este efecto permite obtener una ganancia de selectividad en destilados medios. Si la cantidad de cationes alcalinos y preferentemente de cationes Na⁺ que permanecen en la estructura de la zeolita modificada es muy importante, el número de sitios ácidos de Brønsted disminuye muy fuertemente, lo que genera una pérdida de actividad del catalizador.

El proceso de modificación de la zeolita comprende a continuación al menos una etapa d) de tratamiento térmico. Este tratamiento térmico permite a la vez la descomposición del compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio depositado sobre la zeolita al final de la etapa b) y la transformación de los cationes NH₄⁺,

intercambiados parcialmente al final de la etapa c), en protones. El tratamiento térmico de acuerdo con la invención se realiza a una temperatura comprendida preferentemente entre 200 y 700 °C, más preferentemente entre 300 y 500 °C. Dicha etapa de tratamiento térmico se usa de forma ventajosa con aire, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno o argón o una mezcla de nitrógeno y argón. La duración de este tratamiento está comprendida de forma ventajosa entre 1 y 5 horas. Al final de dicha etapa d) de tratamiento térmico, una capa de sílice amorfa se deposita sobre la superficie de cada uno de los cristales de la zeolita y los protones de la zeolita se regeneran parcialmente.

La matriz mineral porosa amorfa un mal cristalizada de tipo óxido

El soporte del catalizador usado en el proceso de hidrocraqueo y/o hidrotratamiento de acuerdo con la invención contiene de forma ventajosa una matriz mineral porosa, preferentemente amorfa, que está constituida de forma ventajosa por al menos un óxido refractario. Dicha matriz se elige de forma ventajosa entre el grupo formado por alúmina, sílice, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro y circonia. La matriz puede estar formada por una mezcla de al menos dos de los óxidos mencionados anteriormente, y preferentemente sílice-alúmina. Del mismo modo se pueden elegir los aluminatos. Se prefiere usar matrices que contengan alúmina, en todas estas formas conocidas por el experto la materia, por ejemplo la alúmina gamma.

También se pueden usar de forma ventajosa mezclas de alúmina y de sílice, mezclas de alúmina y de sílice-alúmina.

Preparación del catalizador

La zeolita modificada puede estar, sin que ésto sea limitante, por ejemplo en forma de polvo, polvo molido, suspensión, suspensión que se ha sometido a un tratamiento de desaglomeración. De este modo, por ejemplo, la zeolita modificada se puede poner de forma ventajosa en suspensión ácida o no a una concentración ajustada para el contenido final de zeolita previsto sobre el soporte. Esta suspensión se denomina habitualmente barbotina y a continuación se mezcla ventajosamente con los precursores de la matriz.

De acuerdo con un modo de preparación preferente, la zeolita modificada se puede introducir de forma ventajosa después de dar forma al soporte con los elementos que constituyen la matriz. Por ejemplo, de acuerdo con este modo preferente de la presente invención, la zeolita modificada de acuerdo con la invención se añade a un gel húmedo de alúmina en el transcurso de la etapa de dar forma al soporte.

Uno de los métodos preferentes de la conformación del soporte en la presente invención consiste en amasar al menos una zeolita modificada, con un gel húmedo de alúmina durante algunas decenas de minutos, después de pasar la pasta obtenida de este modo a través de una boquilla para formar extruídos de diámetros comprendidos entre 0,4 y 4 mm.

De acuerdo con otro modo de preparación preferente, la zeolita modificada se puede introducir en el transcurso de la síntesis de la matriz. Por ejemplo, de acuerdo con este modo preferente de la presente invención, la zeolita modificada se añade en el transcurso de la síntesis de la matriz sílico-alumínica; la zeolita se puede añadir a una mezcla formada por un compuesto de alúmina en medio ácido con un compuesto de sílice totalmente soluble.

Se puede dar forma al soporte mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. La conformación se puede realizar por ejemplo mediante extrusión, mediante fabricación de pastillas, mediante el método de coagulación en gota (gota de aceite), mediante granulación en bandeja giratoria o mediante cualquier otro método bien conocido por el experto en la materia.

Se puede realizar al menos una calcinación después de una cualquiera de las etapas de la preparación. El tratamiento de calcinación se realiza habitualmente con aire a una temperatura de al menos 150 °C, preferentemente al menos 300 °C, de manera más preferente aproximadamente entre 350 y 1000 °C.

Los elementos de los grupos VIB, y/o los elementos no nobles del grupo VIII, en su caso los elementos dopantes elegidos entre fósforo, boro, silicio y en su caso los elementos de los grupos VB, y VIIA se pueden introducir en su caso, total o parcialmente, en cualquier etapa de la preparación, en el transcurso de la síntesis de la matriz, preferentemente después de la conformación del soporte, o de manera muy preferente después de la conformación en forma de soporte mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Se pueden introducir después de la conformación en forma de soporte y ésto después o antes del secado y la calcinación del soporte.

De acuerdo con un modo preferente de la presente invención, todos o parte de los elementos de los grupos VIB, y/o los elementos no nobles del grupo VIII y en su caso los elementos dopantes elegidos entre fósforo, boro, silicio y en su caso los elementos de los grupos VB, y VIIA se pueden introducir en el transcurso de la conformación del soporte, por ejemplo, después de la etapa de amasado de la zeolita modificada con un gel de alúmina húmeda.

De acuerdo con otro modo preferente de la presente invención, todos o parte de los elementos de los grupos VIB, y/o los elementos no nobles del grupo VIII y en su caso los elementos dopantes elegidos entre fósforo, boro, silicio y

5 en su caso los elementos de los grupos VB, y VIIA se pueden introducir mediante una o varias operaciones de impregnación del soporte conformado y calcinado, mediante una solución que contiene los precursores de estos elementos. De una forma preferente, el soporte se impregna con una solución acuosa. La impregnación del soporte se realiza preferentemente mediante el método de impregnación denominado "en seco" bien conocido por el experto en la materia.

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

De acuerdo con otro modo preferente de la presente invención, la deposición de boro y de silicio también se puede realizar de manera simultánea usando por ejemplo una solución que contiene una sal de boro y un compuesto de silicio de tipo silicona.

15 La impregnación de los elementos del grupo VB y preferentemente del niobio se puede facilitar de forma ventajosa por adición de ácido oxálico y en su caso de oxalato de amonio en las soluciones de oxalato de niobio. Se pueden usar otros compuestos para mejorar la solubilidad y facilitar la impregnación del niobio tal como lo conoce bien el experto en la materia.

20 Cuando se introduce al menos un elemento dopante, P y/o B y/o Si, su reparto y su localización se puede determinar mediante técnicas tales como microsonda de Castaing (perfil de reparto de diversos elementos), microscopía electrónica por transmisión acoplada un análisis X de los componentes del catalizador, o bien incluso mediante el establecimiento de una cartografía de reparto de los elementos presentes en el catalizador por microsonda electrónica.

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

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

35 La fuente de fósforo preferente es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , pero sus sales y ésteres como los fosfatos de amonio convienen del mismo modo. El fósforo se puede introducir por ejemplo en forma de una mezcla de ácido fosfórico y un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno tales como amoniaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, los compuestos de la familia de la piridina y quinoleínas y los compuestos de la familia del pirrol. Se pueden usar los ácidos tungsto-fosfóricos o tungsto-molíbdicos.

40 El contenido de fósforo se ajusta, sin que esto limite del alcance de la invención, con el fin de formar un compuesto mixto en solución y/o sobre el soporte por ejemplo de tungsteno-fósforo o molibdeno-tungsteno-fósforo. Estos compuestos mixtos pueden ser heteropolianiones. Estos compuestos pueden ser heteropolianiones de Anderson, por ejemplo.

45 La fuente de boro puede ser el ácido bórico, preferentemente el ácido ortobórico H_3BO_3 , el baborato o el pentaborato de amonio, óxido de boro, los 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 contiene nitrógeno tales como amoniaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, los 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 solución de ácido bórico en una mezcla de agua/alcohol.

50 Se pueden usar numerosas fuentes de silicio. Por lo tanto, se pueden usar ortosilicato de etilo $Si(OEt)_4$, siloxanos, polisiloxanos, siliconas, emulsiones de siliconas, silicatos de halogenuros como el fluorosilicato de amonio $(NH_4)_2SiF_6$ o el fluorosilicato de sodio Na_2SiF_6 . Del mismo modo se pueden usar de forma ventajosa ácido silicomolíbdico y sus sales, ácido silicotúngstico y sus sales. Se puede añadir silicio por ejemplo mediante impregnación de silicato de etilo en solución en una mezcla de agua/alcohol. El silicio se puede añadir por ejemplo mediante impregnación de un compuesto de silicio de tipo silicona o ácido silícico puesto en suspensión en agua.

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

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

Los catalizadores usados en el proceso de acuerdo con la invención presentan de forma ventajosa forma de esferas o extraídos. De todas formas es ventajoso que el catalizador se presente en forma de extruídos de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y de forma más particular 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), anulares. La forma cilíndrica se usa de manera preferente, pero se puede usar cualquier otra forma. Los catalizadores de acuerdo con la invención se pueden fabricar en su caso y usar en forma de polvo triturado, tabletas, anillos, bolas, ruedas.

De acuerdo con la invención, los metales del grupo VIB y/o del grupo VIII de dicho catalizador están presentes en forma de sulfuro, describiéndose el tratamiento de sulfuración a continuación.

La invención se refiere del mismo modo a un proceso de hidrocrqueo de cargas de hidrocarburos con dichos catalizadores.

Técnicas de caracterización

La cantidad de catión alcalino que pertenece a los grupos IA o IIA de la tabla periódica y preferentemente la cantidad de catión alcalino Na^+ , que permanece en la zeolita modificada después del tratamiento de modificación que se ha descrito anteriormente se mide por adsorción atómica de acuerdo con un método conocido por el experto en la materia.

La acidez de Lewis y de Brønsted de las zeolitas se mide por adsorción de Piridina seguido por espectroscopía de infrarrojos (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 al vacío a 450 °C durante 10 h con una etapa intermedia a 150 °C durante 1 h. La piridina se adsorbe a continuación a 150 °C después de desorber al vacío a esta misma temperatura antes de tomar los espectros.

Procesos de hidrocrqueo e hidrotratamiento

La invención se refiere a un proceso de hidroconversión y en particular de hidrocrqueo así como a un proceso de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos usando el catalizador que se ha descrito anteriormente.

De forma más particular, la invención se refiere a un proceso de hidrocrqueo y/o hidrotratamiento que funciona en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200 °C , bajo una presión superior a 1 MPa, estando comprendida la velocidad espacial entre $0,1$ y 20 h^{-1} y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la relación de volumen de litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 l/l.

Preferentemente, el proceso de hidrocrqueo de acuerdo con la invención funciona en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a 200 °C , preferentemente comprendida entre 250 y 480 °C , de manera preferente entre 320 y 450 °C , de manera muy preferente entre 330 y 435 °C , bajo una presión superior a 1 MPa, preferentemente entre 2 y 25 MPa, de manera preferente entre 3 y 20 MPa, a la velocidad espacial comprendida entre $0,1$ y 20 h^{-1} , preferentemente $0,1$ y 6 h^{-1} , de manera preferente entre $0,2$ y 3 h^{-1} , y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la relación de volumen de litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 l/l y lo más frecuentemente entre 100 y 2000 l/l. estas condiciones de funcionamiento usadas en los procesos de acuerdo con la invención permiten alcanzar por lo general conversiones por pase, en productos que tienen puntos de ebullición inferiores a 340 °C , y preferentemente inferiores a 370 °C , superiores a un 15 % el peso y de manera incluso más preferente comprendidos entre un 20 y un 95 % en peso.

La invención se refiere del mismo modo a un proceso de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que usan el catalizador que se ha descrito anteriormente, pudiéndose colocar dicho proceso de hidrotratamiento de forma ventajosa solo o corriente arriba de un proceso de hidrocrqueo. Dicho proceso de hidrotratamiento se describe a continuación.

Cargas

Se pueden tratar cargas muy variadas mediante los procesos de acuerdo con la invención que se han descrito anteriormente. De forma ventajosa contienen al menos un 20 % en volumen y preferentemente al menos un 80 % en volumen de compuestos con puntos de ebullición superiores a 340 °C .

La carga se elige de forma ventajosa entre LCO (Petróleo de Ciclo Ligero (gasóleos ligeros resultantes de una unidad de craqueo catalítico)), destilados atmosféricos, destilados de vacío tales como por ejemplo gasóleos resultantes de la destilación directa de petróleo crudo o de unidades de conversión tales como FCC, coque o viscorreducción, cargas que provienen de unidades de extracción de compuestos aromáticos de bases de aceite lubricante o que provienen del desparafinado con disolvente de bases de aceite lubricante, destilados que provienen de procesos desulfuración o hidroconversión en lecho fijo o en lecho en ebullición de RAT (residuos atmosféricos) y/o de RSV (residuos al vacío) y/o aceites desasfaltados, y aceites desasfaltados, tomados solos o en mezcla. La lista mencionada anteriormente no es limitante. Las parafinas resultantes del proceso de Fischer-Tropsch están excluidas. Dichas cartas tienen preferentemente un punto de ebullición T5 superior a 340 °C, preferentemente superior a 370 °C, es decir que un 95 % de los compuestos presentes en la carga tienen un punto de ebullición superior a 340 °C, y de manera preferente superior a 370 °C.

El contenido de nitrógeno de las cargas tratadas en los procesos de acuerdo con la invención es de forma ventajosa superior a 500 ppm en peso, preferentemente comprendido entre 500 y 10000 ppm en peso, de manera más preferente entre 700 y 4000 ppm en peso y de manera incluso más preferente entre 1000 y 4000 ppm en peso. El contenido de azufre de las cargas tratadas en los procesos de acuerdo con la invención está comprendido de forma ventajosa entre un 0,01 y un 5 % en peso, de manera preferente comprendido entre un 0,2 y un 4 % en peso y de manera incluso más preferente entre un 0,5 y un 3 % en peso.

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

En su caso, la carga puede contener asfaltenos. El contenido de asfaltenos por lo general es inferior a 3000 ppm en peso, de manera preferente inferior a 1000 ppm en peso, de manera incluso más preferente inferior a 200 ppm en peso.

25 Sulfuración de los catalizadores

De acuerdo con la invención y antes de la inyección de la carga, los catalizadores usados en los procesos de acuerdo con la presente invención se someten anteriormente a un tratamiento de sulfuración que permite transformar, al menos en parte, las especies metálicas de sulfuro antes de su puesta en contacto con la carga a tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por el experto en la materia y se puede realizar mediante cualquier método ya descrito en la bibliografía ya sea *in situ*, es decir en el reactor, ya sea *ex situ*.

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

Lechos de protección

En el caso en el que la carga contiene compuestos de tipo resinas y/o asfaltenos, es ventajoso hacer pasar inicialmente la carga sobre un lecho de catalizador o de adsorbente diferente del catalizador de hidrocrackeo o hidrotratamiento. Los catalizadores o lechos de protección usados de acuerdo con la invención tienen forma de esferas o de extruidos. Por lo tanto es ventajoso que el catalizador se presente en forma de extruidos de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o no), cilíndricas trenzadas, multilobuladas (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo), anulares. La forma cilíndrica se usa de manera preferente, pero se puede usar cualquier otra forma.

Con el fin de solucionar la presencia de contaminantes y/o agentes tóxicos en la carga, los catalizadores de protección, en otra realización preferente, pueden tener formas geométricas más particulares con el fin de aumentar su fracción de vacío. La fracción de vacío de estos catalizadores está comprendida entre 0,2 y 0,75. Su diámetro externo puede variar entre 1 y 35 mm. Entre las formas particulares posibles sin que esta lista sea limitativa, los inventores mencionan: cilindros huecos, anillos huecos, anillos de Raschig, cilindros huecos dentados, cilindros huecos dentados, ruedas de carreta pentaring, cilindros con múltiples agujeros, etc..

Estos catalizadores o lechos de protección se pueden haber impregnado con una fase activa o inactiva. De manera preferente, los catalizadores se impregnan con una fase de hidro-deshidrogenación. De manera muy preferente, se usa la fase CoMo o NiMo.

Estos catalizadores o lechos de protección pueden tener macroporosidad. Los lechos de protección los puede comercializar Norton-Saint-Gobain, por ejemplo los lechos de protección MacroTrap®. Los lechos de protección los puede comercializar Axens 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 diferentes de alturas variables. Los catalizadores que tienen la fracción de huecos más elevada se usan preferentemente en el o los primeros lechos catalíticos en la entrada del reactor catalítico. Del mismo modo puede ser ventajoso usar al menos dos reactores diferentes para estos catalizadores.

Los lechos de protección preferentes de acuerdo con la invención son HMC y ACT961.

Modos de realización

5 Los procesos de hidrocrackeo de acuerdo con la invención que usan los catalizadores que se han descrito anteriormente, cubren los ámbitos de presión y de conversión que van del hidrocrackeo suave al hidrocrackeo a alta presión. Por hidrocrackeo suave se entiende un hidrocrackeo que conduce a conversiones moderadas, generalmente inferiores a un 40 %, y que funciona a baja presión, generalmente entre 2 MPa y 6 MPa.

10 Los procesos de hidrocrackeo de acuerdo con la invención se pueden usar de forma ventajosa en dicho catalizador que se ha descrito anteriormente solo, en uno solo o varios lechos catalíticos en lecho fijo, en uno o varios reactores, en un esquema de hidrocrackeo denominado en a etapa, con o sin reciclaje del líquido de la fracción no convertida, en su caso en asociación con un catalizador de hidrotatamiento clásico situado corriente arriba del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención.

15 Los procesos de hidrocrackeo de acuerdo con la invención del mismo modo pueden usar de forma ventajosa dicho catalizador que se ha descrito anteriormente solo, en uno solo o en varios reactores en lecho burbujeante, en un esquema de hidrocrackeo denominado en una etapa, con o sin reciclado líquido de la fracción no convertida, en su caso en asociación con un catalizador de hidrotatamiento clásico situado en un reactor en lecho fijo o en lecho burbujeante corriente arriba del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención.

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

25 El catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede usar igualmente de forma ventajosa en la primera zona de reacción de hidrotatamiento, en tratamiento previo de conversión, solo o en asociación con otro catalizador de hidrorrefinado clásico, situado corriente arriba del catalizador que se describe de acuerdo con la invención, en uno o varios lechos catalíticos, en uno o varios reactores, en lecho fijo o en lecho burbujeante.

30 Proceso denominado en una etapa

El proceso de hidrocrackeo de acuerdo con la invención se puede usar de forma ventajosa en un proceso denominado en una etapa.

35 El hidrocrackeo denominado en una etapa, comprende en primer lugar y de forma general un hidrorrefinado impulsado, que tiene como objetivo realizar una hidrodensnitrógenación y una desulfuración impulsadas de la carga antes de enviar ésta al catalizador de hidrocrackeo propiamente dicho, en particular en caso de que éste lleve una zeolita. Este hidrorrefinado impulsado de la carga no conlleva más que una conversión limitada de la carga, en fracciones más ligeras, que resulta insuficiente y por lo tanto se debe completar sobre el catalizador de hidrocrackeo más activo que se ha descrito anteriormente. Sin embargo, se debe indicar que no interviene ninguna separación entre los dos tipos de catalizadores. La totalidad del efluente se inyecta a la salida del reactor sobre dicho catalizador de hidrocrackeo propiamente dicho, y no es hasta después que se realiza una separación de los productos formados. Esta versión de hidrocrackeo, también denominado "Proceso Directo", posee una variante que presenta un reciclado de la fracción no convertida hacia el reactor con vistas a una conversión más impulsada de la carga.

45 El catalizador descrito de acuerdo con la invención se usa por lo tanto de forma ventajosa en un proceso de hidrocrackeo denominado en una etapa, en una zona de hidrocrackeo colocara corriente abajo de una zona de hidrorrefinado, sin usar separación intermedia alguna entre las dos zonas.

50 Preferentemente, el catalizador de hidrorrefinado usado en la primera zona de reacción de hidrorrefinado, solo o en asociación con otro catalizador de hidrorrefinado clásico, colocado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, es un catalizador que comprende en su caso un elementos dopante elegido entre fósforo, boro y silicio, siendo dicho catalizador a base de elementos del grupo VIII no nobles y en su caso en combinación con elementos del grupo VIB sobre soporte de alúmina o sílice y alúmina y de manera incluso más preferente dicho catalizador comprende níquel y tungsteno.

55 El catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede usar del mismo modo de forma ventajosa en la primera zona de reacción de hidrorrefinado, en tratamiento previo de conversión, solo o en asociación con otro catalizador de hidrorrefinado clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, en uno o varios lechos catalíticos, en uno o varios reactores.

60 Proceso denominado en una etapa en lecho fijo con separación intermedia

El proceso de hidrocrackeo de acuerdo con la invención se puede usar de forma ventajosa en un proceso denominado en una etapa en lecho fijo con separación intermedia.

65

Dicho proceso comprende de forma ventajosa una zona de hidrorrefinado, una zona que permite la eliminación parcial del amoniaco, por ejemplo con calor ultrarrápido, y una zona de hidrocrqueo en la que se usa dicho catalizador de hidrocrqueo de acuerdo con la invención. Este proceso de hidrocrqueo de cargas de hidrocarburos en una etapa para la producción de destilados medios y en su caso de bases oleosas comprende de forma ventajosa al menos una primera zona de reacción de hidrorrefinado, y al menos una segunda zona de reacción, en la que funciona el hidrocrqueo de al menos una parte del efluente de la primera zona de reacción. Este proceso comprende igualmente de forma ventajosa una separación incompleta del amoniaco del efluente que sale de la primera zona. Esta separación se realiza de forma ventajosa por medio de un calor ultrarrápido intermedio. El hidrocrqueo que funciona en la segunda zona de reacción se realiza forma ventajosa en presencia de amoniaco en cantidades inferiores a la cantidad presente en la carga, preferentemente inferior a 1500 ppm en peso, de manera más preferente inferior a 1000 ppm en peso y de manera incluso más preferente inferior a 800 ppm en peso de nitrógeno.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención se puede usar del mismo modo de forma en la primera zona de reacción de hidrorrefinado, en tratamiento previo de conversión, solo o en asociación con otro catalizador de hidrorrefinado clásico, situado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invención, en uno o varios lechos catalíticos, en uno o varios reactores.

Proceso denominado en dos etapas

El proceso de hidrocrqueo de acuerdo con la invención se puede usar de forma ventajosa en un proceso denominado en dos etapas.

El hidrocrqueo en dos etapas, comprende de forma ventajosa una primera etapa que tiene como objetivo, al igual que en el proceso en "una etapa", realizar el hidrorrefinado de la carga y además alcanzar una conversión de este último del orden en general de un 40 a un 60 %. El influente resultante de la primera etapa de hidrocrqueo experimenta a continuación de forma ventajosa una separación y preferentemente una destilación, denominada muy a menudo separación intermedia, que tiene como objetivo separar los productos de conversión de la fracción no convertida. En la segunda etapa de un proceso de hidrocrqueo en dos etapas, sólo se trata la fracción de la carga no convertida después de la primera etapa de hidrocrqueo.

Dicho catalizador descrito de acuerdo con la invención se usa de forma ventajosa en la segunda etapa de hidrocrqueo de dicho proceso de hidrocrqueo denominado en dos etapas. La separación intermedia permite que un proceso de hidrocrqueo en dos etapas sea más selectivo en destilados medios (queroseno + diesel) que un proceso en una etapa. En efecto, la separación intermedia de los productos de conversión evita su "sobrecrqueo" en nafta y gas en la segunda etapa sobre el catalizador de hidrocrqueo. Además, se debe indicar que la fracción no convertida de la carga tratada en la segunda etapa contiene en general contenidos muy bajos de NH_3 así como de compuestos nitrogenados orgánicos, en general menos de 20 ppm en peso o incluso menos de 10 ppm en peso.

Las configuraciones de los lechos catalíticos en lecho fijo o en lecho burbujeante descritos en el caso de un proceso denominado en una etapa se pueden usar de forma ventajosa en la primera o la segunda etapa de hidrocrqueo de un esquema denominado en dos etapas, que el catalizador de acuerdo con la invención se use solo o en asociación con un catalizador de hidrorrefinado clásico colocado corriente arriba de la primera etapa de hidrocrqueo.

El catalizador descrito de acuerdo con la invención se usa por lo tanto de forma ventajosa en un proceso un de hidrocrqueo denominado en dos etapas, en la segunda etapa de hidrocrqueo colocara corriente abajo de la primera etapa de hidrocrqueo, usándose una separación intermedia entre las dos zonas.

Para los procesos denominados en una etapa y para la primera etapa de hidrorrefinado de los procesos de hidrocrqueo denominados en dos etapas, los catalizadores de hidrorrefinado clásico que se pueden usar de forma ventajosa son los catalizadores que comprenden en su caso un elemento dopante elegido entre fósforo, boro y silicio, siendo dicho catalizador a base de elementos del grupo VIII no nobles y en su caso en combinación con elementos del grupo VIB sobre soporte de alúmina, sílice y alúmina o zeolítico y de manera incluso más preferente dicho catalizador comprende níquel y tungsteno o níquel y molibdeno.

La primera etapa de hidrorrefinado de los procesos de hidrocrqueo denominados en una etapa y de los procesos de hidrocrqueo denominados en dos etapas pueden usar de forma ventajosa uno o varios catalizadores de hidrorrefinado en uno o varios lechos catalíticos diferentes para realizar, en el caso de la primera etapa de hidrorrefinado, procesos de hidrocrqueo denominados en dos etapas un refinado de con versión previa.

En un modo de realización preferente, los catalizadores usados en la primera etapa de hidrorrefinado de los procesos de hidrocrqueo denominados en dos etapas son los catalizadores descritos de acuerdo con la invención.

Hidrotratamiento/hidrorrefinado de cargas de hidrocarburos

La invención se refiere del mismo modo a un proceso de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que usan el catalizador que se ha descrito anteriormente, pudiéndose colocar dicho proceso de hidrotratamiento de forma

ventajosa solo o corriente arriba de un proceso de hidrocrackeo.

El hidrot ratamiento, y el hidrorrefinado de cargas de hidrocarburos tales como cortes de petrleo, cortes que provienen de carb3n o hidrocarburos producidos a partir de gas natural se refieren a hidrogenaci3n, hidrodeshulfuraci3n, hidrodeshnitrogenaci3n, hidrodeshoxigenaci3n, hidrodesharomatizaci3n e hidrodeshmetilaci3n de cargas de hidrocarburos que contienen compuestos aromáticos y/u olefínicos y/o nafténicos y/o parafínicos, conteniendo dichas cargas en su caso metales y/o nitr3geno y/u oxígeno y/o azufre.

De forma más particular, las cargas usadas en los procesos de hidrot ratamiento de acuerdo con la invenci3n son gasolinas, gas3leos, gas3leos al vacío, residuos atmosféricos, residuos al vacío, destilados atmosféricos, destilados al vacío, combustibles pesados, aceites, ceras y parafinas, aceites usados, residuos o crudos desasfaltados, cargas que provienen de procesos de conversiones térmicas o catalíticas y sus mezclas. Las cargas contienen preferentemente heteroátomos tales como azufre, oxígeno y nitr3geno y/o al menos un metal.

El proceso de hidrot ratamiento de acuerdo con la invenci3n funciona de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 200 y 450 °C, preferentemente entre 250 y 440 °C, a una presi3n comprendida entre 1 y 25 MPa, preferentemente entre 1 y 18 MPa, a una velocidad de volumen horario comprendida entre 0,1 y 20 h⁻¹, de manera preferente entre 0,2 y 5 h⁻¹, y a una relaci3n de hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medida en las condiciones normales de temperatura y presi3n, por volumen de carga líquida comprendida generalmente entre 80 UI y 5000 l/l y preferentemente entre 100 UI y 2000 l/l.

En el caso de que dicho proceso de hidrot ratamiento se coloca solo o corriente arriba de un proceso de hidrocrackeo, el catalizador descrito de acuerdo con la invenci3n se puede usar de forma ventajosa en la zona de reacci3n de hidrot ratamiento, en tratamiento previo de conversi3n, solo o en asociaci3n con otro catalizador de hidrot ratamiento clásico, colocado corriente arriba del catalizador descrito de acuerdo con la invenci3n, en uno o varios lechos catalíticos, en uno o varios reactores. El catalizador usado en el proceso de hidrocrackeo colocado corriente abajo del proceso de hidrot ratamiento de acuerdo con la invenci3n puede ser de forma ventajosa idéntico o diferente del catalizador usado en el proceso de hidrot ratamiento de acuerdo con la invenci3n.

30 Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparaci3n de la zeolita modificada usada en el catalizador de acuerdo con la invenci3n.

Se intercambian 100 g de zeolitas HY desaluminadas, de relaci3n de Si / Al de estructura igual a 11,5 y medida por RMN del Silicio y del Aluminio por una soluci3n de NaNO₃ para obtener la forma cati3nica NaY de la zeolita Y. El intercambio se realiza en un matraz que contiene 1 l de soluci3n de NaNO₃ a 80 °C durante 2 horas, a continuaci3n la suspensi3n se filtra y la zeolita se seca a 120 °C durante una noche. La zeolita NaY obtenida se vierte en un matraz de tres bocas que contiene 1 l de tolueno anhidro y está equipado con un refrigerante. Después de elevar la temperatura a 60 °C, la cantidad de compuesto molecular tetraetilortosilicato TEOS que corresponde a un 1 % en peso de sílice se introduce lentamente en la suspensi3n de zeolita usando una bomba de jeringa. Después de agitaci3n durante 1 hora, la suspensi3n se filtra y la zeolita se seca a 120 °C durante una noche. La zeolita modificada se intercambia a continuaci3n 3 veces por una soluci3n 1 N de NH₄NO₃ para obtener la forma de NH₄⁺ intercambiada parcialmente, realizándose el intercambio a una temperatura de 80 °C. La descomposici3n del TEOS y la transformaci3n de los cationes NH₄⁺ en protones, se realiza con N₂ saturado en H₂O a 350 °C durante 2 horas, a continuaci3n se realiza un tratamiento térmico con N₂ puro a 450 °C durante 2 horas. Dadas caracterizaciones de las zeolitas medidas por espectroscopía de adsorci3n at3mica y adsorci3n de piridina seguidas por Infrarrojos se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplo 2 - Preparaci3n de una zeolita modificada no de acuerdo con la invenci3n

Se intercambian 100 g de zeolitas HY desaluminadas, de relaci3n de Si / Al de estructura igual a 11,5 y medida por RMN del Silicio y del Aluminio por una soluci3n de NaNO₃ para obtener la forma cati3nica NaY de la zeolita Y. El intercambio se realiza en un matraz que contiene 1 l de soluci3n de NaNO₃ a 80 °C durante 2 horas, a continuaci3n la suspensi3n se filtra y la zeolita se seca a 120 °C durante una noche. La zeolita NaY obtenida se vierte en un matraz de tres bocas que contiene 1 l de tolueno anhidro y está equipado con un refrigerante. Después de elevar la temperatura a 60 °C, la cantidad de compuesto molecular tetraetilortosilicato TEOS que corresponde a un 1 % en peso de sílice se introduce lentamente en la suspensi3n de zeolita usando una bomba de jeringa. Después de agitaci3n durante 1 hora, la suspensi3n se filtra y la zeolita se seca a 120 °C durante una noche. La zeolita modificada se intercambia a continuaci3n 2 veces por una soluci3n 1 N de NH₄NO₃ para obtener la forma de NH₄⁺ intercambiada parcialmente, realizándose el intercambio a reflujo, a una temperatura de 100 °C. De esta manera, los contenidos de Na⁺ que permanecen sobre la zeolita modificada son variables y se registran en la Tabla 1. La descomposici3n del TEOS y la transformaci3n de los cationes NH₄⁺ en protones, se realiza con N₂ saturado en H₂O a 350 °C durante 2 horas, a continuaci3n se realiza un tratamiento térmico con N₂ puro a 450 °C durante 2 horas. Las caracterizaciones de las zeolitas medidas por espectroscopía de adsorci3n at3mica y adsorci3n de piridina seguidas por Infrarrojos se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1 : Caracterización de muestras.

	HY no modificada no conforme	Y modificada intercambiada 2 veces no conforme	Y modificada intercambiada 3 veces (de acuerdo con la invención)
Na/Al	0,001	0,24	0,05
cantidad de Na ⁺ que permanece con respecto a la cantidad de NH ₄ ⁺ presente inicialmente (%)	0,1	24	5
Sitios ácidos de Brønsted (a.u., banda 1545 cm ⁻¹) después de desorción de piridina a 150 °C	5,5	4,8	5,0
Sitios ácidos de Lewis (a.u., banda a 1455 cm ⁻¹ después de desorción de piridina a 150 °C	3,7	1,6	1,5

5 Se denomina zeolita HY no modificada no conforme con la invención, a una zeolita HY desaluminada intercambiada por una solución de NH₄NO₃ para obtener la forma de catiónica de la zeolita Y pero que no se ha modificado de acuerdo con el proceso de modificación descrito de acuerdo con la invención.

10 Los resultados analíticos muestran que la cantidad de sitios ácidos de Brønsted disminuye ligeramente y que la cantidad de sitios ácidos de Lewis disminuye fuertemente en las zeolitas modificadas. Esta variación de acidez varía en sentido inverso de la cantidad de sodio presente en las muestras.

10 Ejemplo 3 - Preparación de catalizadores

15 Los soportes de catalizador de acuerdo con la invención que contienen las zeolitas modificadas o no se preparan usando 19,5 g de zeolita mezclados con 80,5 g de una matriz formada por bohemita tabular ultrafina o gel de alúmina comercializada con el nombre SB3 por la sociedad Condéa Chemie GmbH. Esta mezcla de polvo se mezcla a continuación con una solución acuosa que contiene ácido nítrico a un 66 % en peso (un 7 % en peso de ácido por gramo de gel seco) a continuación se amasa durante 15 minutos. La pasta amasada se excluye a continuación a través de un troquel de diámetro 1,2 mm. Los extruídos se calcinaron a continuación a 500 °C durante 2 horas al aire.

20 Los extraídos de soporte preparados de este modo se impregnan en seco mediante una solución 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 contenidos de peso en óxidos de los catalizadores obtenidos se indican en la Tabla 2.

Tabla 2 : Características de los catalizadores.

Zeolita con base de catalizador	HY no modificada	Y modificada intercambiada 2 veces no conforme	Y modificada intercambiada 3 veces de acuerdo con la invención
MoO ₃ (% en peso)	12,1	12,4	1,2,3
NiO (% en peso)	3,2	3,1	3,0
SiO ₂ (% en peso) global	14,7	14,1	14,1
Complemento a un 100 % (formado principalmente por Al ₂ O ₃ (% en peso))	70,0	70,4	70,6

25 Ejemplo 4 : Comparación de los catalizadores de hidrocrqueo una etapa de un destilado al vacío.

30 Los catalizadores cuyas preparaciones se describen en los ejemplos anteriores se usan en las condiciones del hidrocrqueo a conversión elevada (60-100 %). La carga de petróleo es un destilado al vacío hidrotratado con respecto a un catalizador industrial a base de níquel / molibdeno sobre alúmina de tipo HRK558 cuyas principales artísticas se proporcionan en la Tabla 3.

35 No se aplica ninguna etapa de separación intermedia entre la etapa anterior de hidrorrefinado y la etapa de hidrocrqueo.

Tabla 3 : Característica de la carga hidrotratada usada.

Densidad (20/4)	0,869
Azufre (ppm en peso)	502
Nitrógeno (en peso)	10
Destilación simulada	
Punto Inicial	298 °C
Punto al 10 %	369 °C
Punto al 50 %	427 °C
Punto al 90 %	481 °C
Punto final	538 °C

A la carga hidrotratada se le añade un 0,6 % en peso de anilina y un 2 % en peso de disulfuro de dimetilo con el fin de simular las presiones parciales de H₂S y de NH₃ presentes en la segunda etapa de hidrocrackeo. La carga preparada de este modo se inyecta en la unidad de ensayo de hidrocrackeo que comprende un reactor en lecho fijo, con circulación ascendente de la carga ("flujo hacia arriba"), en la que se introducen 80 ml de catalizador. El catalizador se sulfura mediante una mezcla de n-hexano/DMDS + anilina hasta 320 °C. Los inventores observan que todo método de sulfuración *in situ* o *ex situ* es apropiado. Una vez que se realiza la sulfuración, la carga que se describe en la Tabla 3 se puede transformar. Las condiciones de funcionamiento 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 l/h
Caudal de carga	80 cm ³ /h

Los rendimientos catalíticos se expresan mediante la temperatura que permite obtener un nivel de conversión bruta de un 70 % y mediante los rendimientos de gasolina y combustible para reactor (queroseno). Estos rendimientos catalíticos se miden con respecto al catalizador después de que se haya respetado un periodo de estabilización, por lo general de al menos 48 horas.

La conversión bruta de CB se toma igual a:

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

con "380 °C menos" representando la fracción, destilado a una temperatura inferior o igual a 380 °C.

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

La temperatura de reacción se fija de forma que se consiga una conversión bruta de CB igual a un 70 % en peso. En la Tabla 5, los inventores han informado la temperatura de reacción y los rendimientos de destilado ligero y medios para los catalizadores descritos en los ejemplos mencionados anteriormente.

Tabla 5 : Actividades catalíticas de los catalizadores en hidrocrackeo

	T (°C)	Rdt queroseno (% en peso)	Rdt gasóleo (% en peso)
HY no modificado	385	21,2	16,3
Y modificado intercambiado 2 veces (no conforme)	386	21,4	16,4
Y modificado intercambiado 3 veces (de acuerdo con la invención)	383	21,9	17,1

- 5 El proceso de acuerdo con la invención pone en evidencia que el catalizador que contiene una zeolita modificada de acuerdo con la invención y usado en dicho proceso de acuerdo con la invención es más activo y lleva a acusar una temperatura más débil que los catalizadores no conformes para obtener un nivel de conversión de un 70 % en peso de la fracción de 380 °C+, todo permitiendo obtener rendimientos en destilados medios superiores, y por tanto una mejor selectividad en destilados medios, con respecto proceso de hidrocrqueo que usa un catalizador no conforme que contiene una zeolita no modificada o modificada de manera no conforme con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento que usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un elemento de hidro-deshidrogenación seleccionado entre los elementos del grupo VIB y del grupo VIII no nobles de la tabla periódica, tomados solos o en mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita modificada de acuerdo con un proceso de modificación que comprende al menos a) una etapa de introducción de al menos un catión alcalino que pertenece a los grupos IA o IIA de la tabla periódica, b) una etapa de tratamiento de dicha zeolita en presencia de al menos un compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio, c) al menos una etapa de intercambio parcial de cationes alcalinos por cationes NH_4^+ de tal manera que la proporción de cationes alcalinos que permanece en la zeolita modificada al final de la etapa c) sea tal que la relación molar de catión alcalino/Aluminio esté comprendida entre 0,2:1 y 0,01:1 y d) al menos una etapa de tratamiento térmico, presentando dicha zeolita, antes de su modificación, al menos una serie de canales cuya abertura está definida por un anillo con 12 átomos de oxígeno y siendo dicho catalizador un catalizador en fase de sulfuro.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el elemento del grupo VIB se elige entre el grupo formado por tungsteno y molibdeno, tomados solos o en mezcla.
3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el que el elemento no noble del grupo VIII se elige entre el grupo formado por cobalto y níquel, tomados solos o en mezcla.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, estando comprendido el contenido de metal del grupo VIB, en equivalente óxido, entre un 5 y un 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 óxido, entre un 0,5 y un 10 % en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.
5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la zeolita usada inicialmente es la zeolita Y.
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que dicho catión alcalino que pertenece a los grupos IA y IIA introducido en la etapa a) se elige entre los cationes Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} y Ca^{2+} y preferentemente, dicho catión es el catión Na^+ .
7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el que dicho compuesto molecular que contiene al menos un átomo de silicio es el compuesto molecular tetraetilortosilicato (TEOS) de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el contenido de cationes alcalinos que permanece en la zeolita modificada al final de la etapa c) es tal que la relación molar de catión alcalino/Aluminio está comprendida entre 0,2:1 y 0,015:1.
9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la temperatura de la etapa de intercambio c) está comprendida entre 60 y 85 °C.
10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el que dicho proceso funciona 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 introducido es tal que la relación en volumen de litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 l/l.
11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el que dichas cargas de hidrocarburos se eligen entre gasóleos ligeros resultantes de una unidad de craqueo catalítico, destilados atmosféricos, destilados al vacío, cargas que provienen de unidades de extracción de compuestos aromáticos de bases de aceite lubricante o que resultan de la desparafinación al disolvente de bases de aceite lubricante, destilados que provienen de procesos de desulfuración o de hidroconversión en lecho fijo o en lecho burbujeante de RAT y/o de residuos al vacío y/o aceites desasfaltados, y aceites desasfaltados, tomados solos o en mezcla.
12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que dicho proceso se usa en un proceso denominado en una etapa.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en el que dicho catalizador se usa en una zona de hidrocrackeo colocada corriente abajo de una zona de hidrorrefinado, sin usar separación intermedia alguna entre las dos zonas.
14. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que dicho proceso se usa en un proceso denominado en dos etapas.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que dicho catalizador se usa en la segunda etapa de hidrocrackeo situada corriente abajo de la primera etapa de hidrorrefinado, usándose una separación intermedia entre las dos zonas.