

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 021**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 39/24</b>	(2006.01)
<b>C01B 39/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/08</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/12</b>	(2006.01)
<b>C10G 47/16</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2009 PCT/FR2009/052668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10072976**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09805783 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2370359**

54 Título: **Zeolitas y modificadas de estructura intracristalina trimodal, procedimiento de fabricación y utilización**

30 Prioridad:  
**22.12.2008 FR 0858952**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.04.2018**

73 Titular/es:  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (50.0%)  
3, rue Michel-Ange  
75016 Paris, FR y  
TOTAL RAFFINAGE FRANCE (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**VAN DONK, SANDER;  
LACROIX, MAXIME;  
KENMOGNE-GATCHUISSI, RÉGINE;  
FAJULA, FRANÇOIS;  
BULUT, MÉTIN;  
DATH, JEAN-PIERRE;  
DE JONG, KRIJN, PIETER;  
DE JONGH, PETRA, ELISABETH;  
ZECEVIC, JOVANA y  
VAN LAAK, ADRIANUS NICOLAAS CORNELIS**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 665 021 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

Zeolitas y modificadas de estructura intracristalina trimodal, procedimiento de fabricación y utilización

La invención se refiere al dominio de los catalizadores, en particular de las zeolitas Y de estructura faujasita.

5 Las diferentes zeolitas se distinguen por estructuras y propiedades diferentes. Algunas estructuras utilizadas normalmente en el dominio de la catálisis se describen a continuación.

La zeolita Y (FAU) es una zeolita tridimensional de grandes poros, cuya estructura presenta grandes cavidades interconectadas por canales formados por ciclos de 12 elementos (hay 12 cationes ( $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) y 12 aniones  $\text{O}^{2-}$  presentes en el ciclo).

10 La zeolita beta (BEA) es una zeolita tridimensional de grandes poros que contiene poros formados por ciclos de 12 elementos en todas las direcciones.

La zeolita ZMS-5 (MFI) es una zeolita de poros de tamaño medio casi tridimensional, que contiene poros formados por ciclos de 10 elementos en una dirección que están interconectados por canales en zig-zag formados por ciclos de 10 elementos (es la razón por la cual esta estructura se considera casi tridimensional).

15 La Mordenita (MOR) es una zeolita de grandes poros formados por ciclos de 12 elementos, con canales que se extienden en una única dirección y que presenta entre estos canales pequeños saquitos formados por ciclos de 8 elementos.

La Ferrierita (FER) es una zeolita dimensional de poros de tamaño medio que contiene canales principales formados por ciclos de 10 elementos, que están interconectados mediante canales laterales formados por ciclos de 8 elementos.

20 Las zeolitas son materiales catalíticos importantes y muy utilizados en las reacciones catalíticas ácidas como el craqueo, en particular, el hidrocraqueo, el FCC (Craqueo Catalítico Fluido, por sus siglas en inglés) y el craqueo de olefinas, las reacciones de isomerización, en particular, de parafinas y de olefinas, e igualmente en tecnologías de conversión de metanol, por ejemplo MTO (metanol a olefinas, por sus siglas en inglés), MTP (metanol a propileno, por sus siglas en inglés) y MTG (metanol a gasolina, por sus siglas en inglés).

25 En estas reacciones, las zeolitas, y en particular sus estructuras microporosas, son a menudo determinantes para obtener una buena actividad catalítica, una buena estabilidad y/o una buena selectividad.

30 No obstante, las estructuras microporosas pueden igualmente presentar inconvenientes, por ejemplo, el débil acceso de moléculas en los cristales de zeolitas, una adsorción no deseada de reactivos y/o de productos durante la catálisis. Estas restricciones estéricas disminuyen la accesibilidad del volumen microporoso de la zeolita durante la reacción, lo que puede conducir en algunos casos a una utilización poco o nada eficaz.

De este modo, uno de los elementos importantes es la obtención de zeolitas que presenten una accesibilidad suficiente a los reactivos y/o productos, con el fin de mejorar la eficacia del catalizador.

Entre las soluciones previstas, se puede citar la reducción del tamaño de los cristales de zeolitas. No obstante, esta solución no siempre es aplicable industrialmente.

35 Otra estrategia consiste en crear un sistema de poros secundarios, que consiste en mesoporos (2-50 nm), en los cristales microporosos de zeolitas. Tradicionalmente, los mesoporos se introducen en los cristales de zeolitas o de casi-zeolitas por desaluminación, por ejemplo, utilizando un tratamiento hidrotérmico, técnicas de lixiviación ácida o tratamientos químicos a base de EDTA o de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . El documento AU 717421B2 describe la creación de mesoporos en las zeolitas Y por tratamiento hidrotérmico a temperaturas superiores al punto de ebullición atmosférico de la solución de tratamiento.

40 En los últimos años, se han propuesto diferentes técnicas alternativas:

- recristalización de las paredes de un material mesoporoso en zeolita,
- realizar a escala mesoscópica una matriz de polímero catiónico,
- construir un material mesoporoso gracias a los precursores zeolitas de tipo sílice orgánica y
- 45 - ensamblaje directo de gérmenes de zeolitas utilizando una matriz para formar los mesoporos.

Algunos de estos enfoques han conducido a catalizadores mejorados. No obstante, estas técnicas son muy complejas e implican la utilización de matrices orgánicas muy caras. De este modo, la utilización en industria de estos materiales está todavía limitada, particularmente debido a su coste muy elevado.

50 Por otro lado, algunas técnicas del estado de la técnica pueden necesitar condiciones muy precisas y/o el uso de reactivos peligrosos y/o contaminantes, de reactivos onerosos y/o no permitir la producción en masa.

Para terminar, algunas técnicas no permiten un buen dominio de las características de los catalizadores, por ejemplo, una mesoporosidad "aleatoria" o no óptima, o incluso que una parte de los mesoporos sean cavidades, es decir, que no son accesibles o no son fácilmente accesibles desde el exterior.

5 Por otra parte, recientemente, otra técnica alternativa para la formación de mesoporos intracristalinos ha consistido en un tratamiento de desilicación en medio alcalino.

por ejemplo, la publicación J.C. Groen y col., Microporous Mesoporous Mater. 114 (2008) 93 describe el tratamiento alcalino de zeolitas beta, realizado sobre la zeolita tal como está preparada, sin tratamiento de desaluminación previo. A temperatura ambiente, prácticamente no se observa ninguna formación de mesoporos. Únicamente una temperatura más elevada, del orden de 318 K permite observar la formación de mesoporos.

10 Otras publicaciones referentes al tratamiento alcalino de las zeolitas ZMS-5 (J.C. Groen y col., JACS 127 (2005) 10792) o MFI, BEA, FER y MOR (J.C. Groen y col., Microporous Mesoporous Mater. 69 (2004) 29)

De este modo, la invención pretende resolver del todo o en parte los problemas mencionados anteriormente.

15 Según un primer aspecto, la invención tiene como objeto una zeolita Y de estructura faujasita modificada, tal como se define en la reivindicación 7, cuya estructura intracristalina presenta al menos una red de microporos, al menos una red de pequeños mesoporos de diámetro medio de 2 a 5 nm y al menos una red de grandes mesoporos de diámetro medio de 10 a 50 nm, estas diferentes redes estando interconectadas.

La zeolita Y modificada de la presente invención presenta por lo tanto una porosidad intracristalina trimodal, es decir, tres redes de poros de diámetros medios diferentes en el interior de cada cristal.

20 A modo de recordatorio, las zeolitas Y presentan en general microporos de diámetro medio comprendido entre 0,7 y 1,4 nm.

En particular, la zeolita Y modificada según la invención presentará ventajosamente una relación  $V_s/V_l$  del volumen ( $V_s$ ) de los pequeños mesoporos ("small mesopores" en inglés) sobre el volumen ( $V_l$ ) de los grandes mesoporos ("large mesopores" en inglés), superior o igual a 1, particularmente superior o igual a 1,20, incluso superior o igual a 1,60, muy particularmente superior o igual a 1,80, aún más particularmente superior o igual a 2.

25 La zeolita según la invención puede presentar un contenido en sodio (Na) inferior o igual a 100 ppm, particularmente inferior o igual a 50 ppm.

La zeolita puede presentar una relación atómica Si/Al inferior o igual a 25, particularmente inferior o igual a 24, incluso inferior o igual a 23, muy particularmente inferior o igual a 22, aún más particularmente inferior o igual a 21, eventualmente inferior o igual a 20,5.

30 La relación Si/Al puede igualmente ser inferior o igual a 40, particularmente inferior o igual a 35, incluso inferior o igual a 30, muy particularmente inferior o igual a 28, aún más particularmente inferior o igual a 25.

La relación atómica Si/Al puede ser superior o igual a 6, particularmente superior o igual a 8, incluso superior o igual a 10, muy particularmente superior o igual a 11, aún más particularmente superior o igual a 12.

35 La relación Si/Al puede incluso ser superior o igual a 15, particularmente superior o igual a 17, incluso superior o igual a 18, muy particularmente superior o igual a 19, aún más particularmente superior o igual a 20.

La zeolita Y modificada puede presentar un volumen mesoporoso superior o igual a 0,20 ml/g, particularmente superior o igual a 0,25 ml/g, en particular, superior o igual a 0,35 ml/g, incluso superior o igual a 0,40 ml/g.

Por volumen mesoporoso, se entiende el volumen de los mesoporos de diámetro medio comprendido entre 2 y 50 nm, lo que representa en el presente caso la suma de los volúmenes de los pequeños y grandes mesoporos.

40 En particular, la zeolita según la invención puede presentar un volumen de pequeños mesoporos ( $V_s$ ) superior o igual a 0,10 ml/g, particularmente superior o igual a 0,15 ml/g, en particular, superior o igual a 0,20 ml/g, incluso superior o igual a 0,25 ml/g.

45 La zeolita Y modificada puede igualmente presentar un volumen microporoso inferior o igual a 0,20 ml/g, particularmente inferior o igual a 0,18 ml/g, en particular, inferior o igual a 0,16 ml/g, incluso inferior o igual a 0,125 ml/g, muy particularmente inferior o igual a 0,10 ml/g.

La relación volumen mesoporoso / volumen microporoso puede ser superior o igual a 1, particularmente superior o igual a 1,5, en particular, superior o igual a 3, incluso superior o igual a 3,5, muy particularmente superior o igual a 4, incluso más particularmente superior o igual a 4,5, incluso superior o igual a 5.

50 La zeolita Y modificada puede presentar una superficie externa  $S_{ext}$  superior o igual a 200 m<sup>2</sup>/g, particularmente superior o igual a 250 m<sup>2</sup>/g, en particular, superior o igual a 300 m<sup>2</sup>/g, incluso superior o igual a 350 m<sup>2</sup>/g y muy

particularmente superior o igual a 400 m<sup>2</sup>/g.

La densidad de sitios ácidos, medida por TPD (desorción a temperatura programada, por sus siglas en inglés) de NH<sub>3</sub> puede ser inferior o igual a 0,25 mmol/g, particularmente inferior o igual a 0,23 mmol/g, en particular, inferior o igual a 0,22 mmol/g, incluso inferior o igual a 0,21 mmol/g.

5 La zeolita Y modificada presenta los picos característicos de las zeolitas Y sobre un diagrama de difracción de rayos X. Estos picos corresponden a las siguientes distancias interplanares:  $d = 13.965, 8.552, 7.293, 5.549, 4.655, 4.276, 3.824, 3.689, 3.232, 2.851, 2.793$  y  $2.578$  Å (referencia: Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, quinta edición revisada, por M.M.J Treacy y J.B. Higgins, Elsevier editor).

10 Una zeolita Y de estructura Faujasita modificada según la invención, o un material composite, que comprende zeolita Y de estructura Faujasita modificada según la invención, particularmente al menos el 20 % en peso con respecto al peso total del material composite, se prepara por las siguientes etapas:

- 15 a) poner en suspensión una zeolita Y o un material composite que comprenda la misma, particularmente en un contenido de al menos el 20 % en peso con respecto al peso total del material, con una solución acuosa básica que comprende al menos una base fuerte, particularmente NaOH o KOH, y/o débil, en particular, carbonato de sodio, citrato de sodio, etc., por ejemplo, a una concentración que varía desde 0,001 hasta 0,5 M, a temperatura ambiente, con agitación magnética o mecánica,
- 20 b) filtrar la zeolita Y obtenida y lavarla con un disolvente, particularmente un disolvente polar, por ejemplo, agua destilada pura,
- c) eventualmente secar la zeolita lavada,
- d) poner en contacto con agitación la zeolita lavada y eventualmente secada en una solución, particularmente acuosa, de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, particularmente a una concentración que varía desde 0,01 hasta 0,5 M,
- e) lavar la zeolita con agua destilada hasta pH neutro,
- f) calcinar la zeolita obtenida y
- g) recuperar la zeolita.

25 El procedimiento puede permitir la obtención de zeolitas Y modificadas que presentan una relación atómica Si/Al superior o igual a 5, inferior o igual a 40 y/o un volumen mesoporoso superior o igual a 0,22 ml/g.

Por otro lado, este procedimiento puede permitir la obtención de zeolitas Y que presentan, con respecto a la zeolita de partida:

- 30 - un aumento del volumen mesoporoso de al menos 0,05 ml/g, particularmente de al menos 0,1 ml/g, en particular, de al menos 0,15 ml/g, incluso de al menos 0,21 ml/g,
- un aumento de pequeños mesoporos de al menos 0,05 ml/g, particularmente de al menos 0,1 ml/g, en particular, de al menos 0,15 ml/g,
- una disminución del volumen microporoso de al menos 0,05 ml/g, particularmente de al menos 0,075 ml/g, en particular, de al menos 0,10 ml/g, incluso de al menos 0,15 ml/g, y/o
- 35 - una disminución de la relación atómica Si/Al de al menos 2, particularmente de al menos 4, en particular, de al menos 6, incluso de al menos 10,
- un aumento de la superficie exterior ( $S_{ext}$ ) de al menos 50 m<sup>2</sup>/g, particularmente de al menos 100 m<sup>2</sup>/g, en particular, de al menos 150 m<sup>2</sup>/g, incluso de al menos 240 m<sup>2</sup>/g, y/o
- 40 - una disminución de la acidez medida por TPD de NH<sub>3</sub> de al menos 0,05 mmol/g, particularmente de al menos 0,1 mmol/g.

En la etapa a) la relación ponderal solución acuosa/zeolita, particularmente zeolita Y, puede variar desde 20 hasta 100, particularmente desde 30 hasta 80, en particular, desde 40 hasta 60, incluso ser de aproximadamente 50.

La concentración en base de la solución de la etapa a) puede variar desde 0,001 hasta 0,5 M, particularmente desde 0,005 hasta 0,2, en particular, desde 0,01 hasta 0,1, incluso ser de aproximadamente 0,05 M.

45 En la etapa d) la relación ponderal de solución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> / zeolita Y puede variar desde 5 hasta 75, particularmente desde 10 hasta 50, en particular, desde 20 hasta 30, incluso ser de aproximadamente 25.

La concentración en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> de la solución de la etapa d) puede variar desde 0,01 hasta 0,5 M, particularmente desde 0,05 hasta 0,4, en particular, desde 0,1 hasta 0,3, incluso ser de aproximadamente 0,2 M.

50 Muy particularmente, el material de partida es una zeolita Y, que ha sido sometida al menos a un tratamiento de desaluminación, en particular parcial, por ejemplo, de los tratamientos ácidos y/o al vapor. Estos tratamientos pueden permitir (i) disminuir la acidez del material, (ii) aumentar, aunque solo fuera un poco, la mesoporosidad del material inicial, el cual es teóricamente puramente microporoso. Muy particularmente estos tratamientos corresponden a aquellos descritos en la patente US 5.601.798. El procedimiento puede además comprender una etapa de neutralización de la solución antes de la primera filtración. Esto puede permitir detener la desilicación. Esta desilicación puede dar como resultado la creación de la mesoporosidad, particularmente mucha mesoporosidad. En

55 esta etapa, esta creación de mesoporosidad puede ser un problema, en particular si es demasiado importante,

provocando una pérdida de la estructura cristalina de la zeolita, por ejemplo, una pérdida de microporosidad, lo que puede inducir una disminución de la actividad intrínseca del material.

Esta etapa de neutralización puede ser realizada por el lavado con agua o con cualquier tipo de ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, en particular en condiciones industriales sobre grandes cantidades de producto.

- 5 Ventajosamente las etapas de puesta en contacto (suspensión) en una solución básica y/o en la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se desarrollan a temperatura ambiente y en particular no requieren calentamiento.

Por "temperatura ambiente", se entiende en el sentido de la presente invención una temperatura que varía de 18 a 25 °C, y en particular una temperatura de 20 °C.

- 10 En la etapa a) la puesta en contacto con una solución básica puede durar de 5 a 120 min, particularmente de 10 a 60 min, en particular de 15 a 30 min.

En el momento de esta puesta en contacto, la suspensión puede ser agitada, particularmente por agitación magnética o mecánica.

- 15 La etapa de secado puede ser realizada a una temperatura superior o igual a 70 °C, particularmente superior o igual a 75 °C, incluso superior o igual a 80 °C. Puede variar de una a 36 horas, particularmente de 3 a 24 horas y en particular de 8 a 15 horas.

La etapa de secado puede durar hasta que el peso de la zeolita ya no varíe más, en particular, cuando la diferencia entre el peso de la zeolita a un tiempo t y el peso de esta zeolita después de dos horas de calentamiento varía de al menos el 0,1 % en peso con respecto al peso de la zeolita.

El secado puede efectuarse al aire o en una atmósfera inerte.

- 20 La etapa d) de puesta en contacto con la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  puede durar de 2 a 24 horas, particularmente de 3 a 12 horas, en particular de 4 a 8 horas, incluso aproximadamente cuatro horas.

La etapa f) de calcinación puede ser efectuada a una temperatura superior o igual a 400 °C, particularmente superior o igual a 450 °C, incluso superior o igual a 500 °C. El calentamiento puede durar de 2 a 8 horas, en particular de 3 a 6 horas, incluso de 5 a 7 horas.

- 25 El calentamiento puede comprender una subida de temperatura de 0,5 a 2 °C/min, particularmente, de 1 °C/min.

El calentamiento puede ser realizado al aire o en una atmósfera inerte.

El procedimiento descrito anteriormente puede permitir obtener una zeolita Y que presente un volumen microporoso inferior al 30 %, particularmente al 40 %, en particular al 45 %, incluso al 50 % del volumen microporoso de la zeolita Y de partida.

- 30 Puede igualmente permitir obtener una zeolita Y que presente un volumen mesoporoso superior al 30 %, particularmente al 35 %, en particular al 40 %, incluso al 45 % del volumen mesoporoso de la zeolita Y de partida. En particular, el aumento del volumen mesoporoso se debe esencialmente a la creación de pequeños mesoporos.

Por supuesto, la invención trata de una zeolita Y obtenida mediante el procedimiento descrito anteriormente.

- 35 Según otro de sus aspectos, la invención tiene opcionalmente como objeto la restauración ("healing") de los defectos cristalinos creados por el tratamiento alcalino, defectos que conllevan una disminución de la densidad de los sitios ácidos medida por desorción de  $\text{NH}_3$ . Esta restauración puede ser realizada por un tratamiento suave al vapor (véase van Donk y col., Generation, Characterization, and Impact of mesopores in Zeolite Catalysts. Catalysis Reviews, 2003. 45(2): págs. 297 - 319) que conduce a valores de acidez medidos por TPD de  $\text{NH}_3$  superiores a 0,25 mmol/g.

- 40 Según otro de sus aspectos, la invención tiene como objeto partículas, en particular catalíticas, que comprenden la zeolita Y modificada según la invención y al menos un agente aglutinante, como la sílice o la alúmina. Estas partículas pueden también comprender un metal catalítico.

Estas partículas pueden ser preparadas por una mezcla de zeolita Y modificada y de al menos un agente aglutinante, como la sílice o la alúmina, según el procedimiento de tratamiento descrito anteriormente.

- 45 El procedimiento de preparación de estas partículas puede incluso comprender una etapa de fijación, por ejemplo, por adsorción, de metal catalítico.

- 50 Estos objetos corresponden a una puesta en forma macroscópica del catalizador, es decir, la puesta en forma del material modificado con la ayuda de un aglomerante de tipo sílice o alúmina. Esto puede, por ejemplo, permitir una utilización directa del material en los reactores típicos de la industria, por ejemplo, reactores de lecho fijo ("fixed bed"). Esta puesta en forma puede ser efectuada por extrusión pero igualmente pueden permitir una puesta en

forma macroscópica de bolas u otras formas macroscópicas adaptables a la utilización en reactores de lechos fijos o móviles.

5 En particular, el procedimiento de tratamiento alcalino podrá ser aplicado a una composición que comprenda al menos una zeolita Y modificada (a continuación de un procedimiento de desaluminación) y un agente aglomerante, en particular en forma de partículas preparadas para ser utilizadas en un reactor de lechos fijos o móviles, particularmente en forma extruida o en forma de bolas.

Esto puede permitir de esta manera aumentar el volumen mesoporoso de la zeolita Y presente en el material composite (material composite = zeolita + aglomerante).

10 Según otro de sus aspectos, la invención tiene como objeto un catalizador que comprende una zeolita Y modificada según la invención y eventualmente un catalizador, particularmente un metal catalítico. Este metal puede ser depositado sobre la zeolita por una etapa de fijación, por ejemplo, de impregnación.

Entre los metales catalíticos, se pueden citar el platino, el paladio, el níquel, el cobalto, el tungsteno, pero también otros metales de transición.

15 Según otro de sus aspectos, la invención tiene como objeto un catalizador que comprende al menos una zeolita tal como se describe anteriormente o un material composite que comprende una zeolita de este tipo y eventualmente un catalizador soportado sobre la misma.

Según otro de sus aspectos, la invención tiene como objeto la utilización de un catalizador o de partículas según la invención en un procedimiento de tratamiento del petróleo o de residuos pesados, particularmente como catalizador de hidroconversión en FCC, por ejemplo, como catalizador de hidrocrackeo o de hidroisomerización.

20 La invención tiene igualmente como objeto un procedimiento de fabricación de un catalizador que comprende al menos una etapa de impregnación de un metal catalítico sobre una zeolita tal como se ha descrito anteriormente.

Los procedimientos utilizados para efectuar las diferentes características son en general técnicas clásicas. De manera más particular, las técnicas siguientes han sido utilizadas en el marco de la presente invención:

25 i) la composición química, en particular la relación atómica Si/Al y el contenido en sodio, ha sido determinada por espectrometría de adsorción atómica (Servicio Central de Análisis del Centro Nacional para la Investigación Científica (CNRS por sus siglas en francés), Solaize),

ii) la estructura de la zeolita ha sido definida por difracción de los rayos-X (DRX) con la ayuda de un difractor del tipo Bruker Advance D8 utilizando la línea K $\alpha$ 12 del Cobalto, los espectros siendo registrados para un ángulo 2  $\theta$  comprendido entre 5 y 50°,

30 (iii) las mediciones de adsorción, desorción han sido realizadas a la temperatura del nitrógeno líquido en un aparato del tipo Micromeritics Tristar 3000. Antes de cada medición, las muestras han sido desgasificadas con nitrógeno a 300 °C durante 840 min,

iv) la microestructura de las zeolitas ha sido observada por microscopio electrónico de transmisión (TEM) utilizando un microscopio del tipo Jeol 1200 EX II funcionando a una tensión de 100 kV (amplificación 20.000-120.000),

35 (v) los estudios de tomografía electrónica han sido realizados sobre un microscopio de transmisión electrónica sobre un aparato del tipo Tecnai 20 a una tensión de 200kV. Las series de imágenes han sido adquiridas en condiciones de imágenes de campo brillante para una gama angular de -75 a 75° y con un incremento de inclinación de 1° para una ampliación de 19.000 o 29.000. Unas reconstrucciones en 3 dimensiones han sido calculadas a partir de series de inclinaciones adquiridas por medio de un programa de tipo IMOD,

40 vi) las propiedades texturales, definidas por la superficie externa ( $S_{ext}$ ), el volumen microporoso ( $V_{micro}$ ) y el volumen mesoporoso ( $V_{meso}$ ), han sido definidas por volumetría con nitrógeno a partir de las isothermas de adsorción registradas a 77 K en un aparato de tipo Micromeritics ASAP 2000/2010 aplicando procedimientos bien conocidos por el experto en la materia (Barett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by powders and porous solids; Academic Press: San Diego, 1999),

45 vii) la acidez de los catalizadores ha sido establecida por Desorción a Temperatura Programada del amoníaco (TPD NH $_3$ ) entre 100 y 650 °C (Niwa, M.; Iwamoto, M.; Segawa, K. B. Chem. Soc. Jpn 1986, 59) dosificando el amoníaco desorbido por conductividad.

50 La invención se describe ahora en referencia a los dibujos anexos, no limitativos, en los que:

- La figura 1 representa las isothermas de adsorción de nitrógeno de una zeolita Y comercial (HY30) y de dos zeolitas según la invención (curvas HYA y HYB), el volumen adsorbido de nitrógeno (cm $^3$ /g) estando representado en función de la presión parcial de nitrógeno (P/Po),
- La figura 2 representa las curvas dV/dlogD de adsorción BJH en función del diámetro de poro (nm) medidas para una zeolita Y comercial (HY30) y dos zeolitas según la invención (curvas HYA y HYB),
- Las figuras 3, 3A y 3B representan respectivamente una imagen TEM-3D de una zeolita Y comercial (HY30) y de dos zeolitas según la invención (HYA y HYB),

- Las figuras 4 y 4A representan una reconstrucción en tres dimensiones de un cristal de una zeolita comercial y de una zeolita según la invención (HYA), las figuras 5 y 5A por un lado y 6 y 6A por otro lado representan una reconstrucción en tres dimensiones de la porosidad abierta / cerrada de estas mismas zeolitas comercial y según la invención,
- 5 - La figura 7 es un esquema que representa el posible efecto de un tratamiento según la invención,
- La figura 8 representa la tasa de conversión (% en peso) en función de la temperatura (°C) del hidrocrackeo del n-hexadecano por un catalizador que comprende zeolita Y comercial (HY30/Pt) y por un catalizador según la invención (HYA/Pt);
- 10 - La figura 9 representa la proporción C6/C10 en función de la tasa de conversión obtenida para el hidrocrackeo del n-hexadecano por un catalizador que comprende la zeolita Y comercial (HY30/Pt) y por un catalizador según la invención (HYA/Pt);
- La figura 10 representa la distribución (% en peso) de los productos de hidrocrackeo del escualano obtenido por un catalizador que comprende la zeolita Y comercial y por un catalizador según la invención, para una tasa de conversión del 75 %.

### 15 **Ejemplos**

La zeolita Y comercializada con la denominación CBV760 por Zeolyst Int. est denominada en el presente documento HY30. La adsorción de nitrógeno de HY30 está representada en la figura 1, las características de HY30 se dan en la tabla 1.

- 20 Esta zeolita Y ha sido sometida a una desaluminación antes del tratamiento para obtener una zeolita Y modificada. Presenta una proporción Si/Al de 28,4, una acidez medida por TPD NH<sub>3</sub> de 0,32 mmol/g y un contenido en Na inferior a 50 ppm.

#### **Ejemplo 1: Preparación de una zeolita Y modificada (HYA)**

El compuesto HY30 se somete al siguiente tratamiento alcalino:

- 25 - HY30 (2 g) se pone en contacto con una solución acuosa de NaOH a 0,05 M (50 ml) durante 15 min a temperatura ambiente y con agitación,
- El producto resultante se filtra y lava con agua hasta la obtención de un pH neutro,
- El producto filtrado se seca durante 12 h a 80 °C,
- Al producto seco se le añade una solución acuosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a 0,20 M (50 ml), el conjunto se deja 5 h a temperatura ambiente y con agitación,
- 30 - El producto obtenido se lava con agua destilada (3 x 50 ml),
- El producto entonces se calcina a 500 °C durante 4h (gradiente de temperatura 1 °C/mn) con un flujo de aire, después
- El producto HYA se recupera.

- 35 El producto HYA presenta una proporción Si/Al de 24,8, una acidez medida por TPD NH<sub>3</sub> de 0,20 mmol/g y un contenido en Na inferior a 50 ppm.

#### **Ejemplo 2: Preparación de una zeolita Y modificada (HYB)**

El compuesto HY30 se somete al siguiente tratamiento alcalino:

- 40 - HY30 (2 g) se pone en contacto con una solución acuosa de NaOH a 0,10 M (50 ml) durante 15 min a temperatura ambiente y con agitación,
- El producto resultante se filtra y lava con agua hasta la obtención de un pH neutro,
- El producto filtrado se seca durante 12 h a 80 °C,
- Al producto seco se le añade una solución acuosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a 0,20 M (50 ml), el conjunto se deja 5 h a temperatura ambiente con agitación,
- 45 - El producto obtenido se lava con agua destilada (3 x 50 ml),
- El producto entonces se calcina a 500 °C durante 4h (gradiente de temperatura 1 °C/mn) con un flujo de aire, después
- Se recupera el producto HYB.

El producto HYB presenta una proporción Si/Al de 20,5, una acidez medida por TPD NH<sub>3</sub> de 0,21 mmol/g y un contenido en Na inferior a 50 ppm.

### 50 **Caracterización de los compuestos HY30, HYA y HYB**

#### Caracterización por adsorción de nitrógeno

Las curvas isotermas de adsorción de nitrógeno de HY30, HYA y HYB se representan en la figura 1.

La presencia de un bucle de histéresis sobre cada una de las isotermas destaca la presencia de mesoporos en cada una de las muestras.

La comparación de las isothermas presentadas en esta figura 1, y en particular el aumento de la cantidad absorbida para las presiones relativas más elevadas muestra que el tratamiento alcalino provoca un aumento de la porosidad total entre HY30 y HYA, HYB.

Además, cuanto más elevada sea la concentración en NaOH, más importante será la porosidad.

5 A las presiones relativas más débiles, la adsorción de nitrógeno que corresponde a la microporosidad no parece variar para el compuesto HY30 y las muestras HYA débilmente alcalinizadas. El tratamiento alcalino más severo de las muestras HYB conduce a una disminución del volumen de microporos y a una mesoporosidad todavía más importante.

10 El desarrollo de la mesoporosidad se confirma por un análisis BJJ (Barret-Joyner-Halenda) de la distribución de las dimensiones de poros. Este análisis, derivado de la parte de adsorción de la isoterma, se representa en la figura 2.

Como lo muestra esta figura 2, la adsorción BJJ presenta claramente dos zonas distintas de microporos:

- una zona de "pequeños mesoporos" centrada sobre 3 nm
- una zona de "grandes mesoporos" centrada sobre 30 nm.

15 Del compuesto HY30 (sin tratamiento alcalino), al compuesto HYA (tratamiento alcalino suave) y después al compuesto HYB (tratamiento alcalino severo), la intensidad del pico que corresponde a los pequeños mesoporos de manera significativa, mientras que la intensidad del pico que corresponde a los grandes mesoporos no presenta más que un débil aumento acoplado a una leve extensión.

20 Esta forma de las curvas BJJ de adsorción muestra que el tratamiento alcalino de los compuestos induce esencialmente la formación de pequeños mesoporos, mientras que un aumento del volumen de grandes mesoporos es menos pronunciado. Además, las dimensiones de los dos tipos de mesoporos no parecen dependientes de las condiciones de tratamiento alcalino.

La tabla 1 presenta características de HY30, HYA y HYB. En particular, los volúmenes que corresponden a los pequeños y grandes mesoporos derivan de la integración de la parte de adsorción BJJ para una gama de diámetros elegida.

25 Tabla 1

Muestra		HY30	HYA	HYB
<b>S<sub>ex+meso</sub><sup>a</sup></b>	m <sup>2</sup> /g	213	339	443
<b>V<sub>micro</sub><sup>b</sup></b>	cm <sup>3</sup> /g	0,21	0,16	0,07
<b>V<sub>meso</sub><sup>c</sup></b>	cm <sup>3</sup> /g	0,16	0,25	0,37
<b>V<sub>small meso</sub><sup>d</sup></b>	cm <sup>3</sup> /g	0,07	0,14	0,23
<b>V<sub>large meso</sub><sup>e</sup></b>	cm <sup>3</sup> /g	0,09	0,11	0,14
<b>V<sub>macro</sub><sup>f</sup></b>	cm <sup>3</sup> /g	0,02	0,02	0,03
<b>V<sub>tot</sub><sup>g</sup></b>	cm <sup>3</sup> /g	0,45	0,51	0,55
<b>Diámetro de los poros<sup>h</sup> (nm)</b>	"small"	-	2,7	3,1

(continuación)

Muestra	HY30	HYA	HYB	Muestra
	"large"	28	27	27

a superficie de mesoporos y superficie externa calculada a partir de t-plot  
b volumen microporoso obtenido por t-plot  
c volumen mesoporoso obtenido por la integración de la curva dV/dD de adsorción BHJ para los poros de diámetros de 2 a 50 nm.  
d Volumen de los pequeños mesoporos ("small mesopores") obtenido por integración de la curva dV/dD de adsorción BHJ para los poros de diámetros de 2 a 8 nm  
e Volumen de los grandes mesoporos ("large mesopores") obtenido por integración de la curva dV/dD de adsorción BHJ para los poros de diámetros de 8 a 50 nm  
f Volumen de los macroporos obtenido por integración de la curva dV/dD de adsorción BHJ para los poros de diámetro superior a 50 nm  
g Volumen adsorbido a  $p/p_0 = 0,99$   
h Distribución de la dimensión de los poros obtenida a partir de la curva dV/dlogD de la adsorción BHJ.

Caracterización por difracción X y microscopía de transmisión electrónica (TEM)

El análisis por difracción X confirma la conservación de la cristalinidad de la muestra HYA que ha sido sometida a un tratamiento alcalino suave con respecto al compuesto de partida HY30.

- 5 La muestra HYB que ha sido sometida a un tratamiento alcalino más severo presenta una destrucción parcial del orden cristalino a gran distancia ("long range crystal ordering" en inglés), mientras que la cristalinidad global de la muestra se conserva, estando siempre presentes los picos característicos. La morfología de la zeolita Y está además confirmada por la fisisorción del nitrógeno y la microscopía electrónica.

- 10 Las micrografías TEM muestran que los grandes cristales de zeolita Y quedan intactos, incluso después de un tratamiento alcalino severo. En el interior de todas las partículas, se observa la presencia de mesoporos en forma de canales y de esferas, los canales penetran en la partícula, uniendo la superficie externa con el interior de la partícula. Además, las muestras que han sido sometidas a un tratamiento alcalino parecen presentar una estructura parecida a una esponja, contrariamente al compuesto HY30 de partida. Las micrografías TEM no permiten distinguir las uniones entre los poros y las dimensiones generales de los poros.

15 Caracterización por tomografía electrónica (3D - TEM)

Al contrario que la microscopía TEM convencional, la tomografía electrónica permite una mejor observación de la estructura interna de la estructura de poros complejos de las muestras estudiadas. Con el fin de confirmar los resultados de la estructura trimodal destacada por la fisisorción del nitrógeno, las muestras han sido sometidas a un análisis por 3D-TEM, y las reconstrucciones en 3 dimensiones (3D) de las partículas elegidas han sido obtenidas.

- 20 Las figuras 3, 3A y 3B representan una sección por reconstrucción 3D de cada una de las tres muestras. Los tramos observados teniendo un espesor entre 0,5 y 0,8 nm, no son afectados por las características de recubrimiento como es el caso para las micrografías TEM convencionales.

Las regiones más claras corresponden a los poros, las regiones oscuras representan la materia sólida.

- 25 La figura 3 representa una sección de la muestra HY30, de espesor 0,82 nm: el tratamiento al vapor y al ácido al que ha sido sometida la muestra es principalmente responsable de la creación de grandes mesoporos en forma de canales y de esferas, con una gran gama de diámetros como se muestra por la fisisorción del nitrógeno. Los mesoporos en forma de canales se cortan y penetran en la partícula desde el exterior hacia el interior. La presencia de cavidades aisladas se confirma igualmente. Aunque la fisisorción del nitrógeno muestra que pequeños mesoporos están presentes para un volumen casi idéntico al de los grandes mesoporos, parecen ausentes.

- 30 La figura 3A representa una sección de espesor 0,82 nm de la muestra HYA que ha sido sometida a un tratamiento alcalino moderado. Una nueva serie de pequeños mesoporos ha aparecido y las paredes de los mesoporos en forma de canales y de cavidades son más irregulares. La formación de pequeños mesoporos, y su diámetro (2-5 nm) puede medirse con una gran precisión y es conforme con los resultados obtenidos de la fisisorción del nitrógeno. Además, los pequeños mesoporos aparecidos parecen repartidos uniformemente sobre la totalidad del volumen de la partícula y están interconectados.

- 35 La figura 3B representa una sección de espesor 0,54 nm de la muestra HYB que ha sido sometida a un tratamiento alcalino severo. Un aumento de la cantidad de pequeños mesoporos se observa, confirmando los resultados de la

fisisorción del nitrógeno. Los poros de diámetro tan pequeño como 1,2 nm pueden ser observados y la densidad general de estos pequeños mesoporos parece más importante con respecto al compuesto HYA. Como para la muestra HYA, la reconstrucción en 3D de toda la partícula implica interconexiones de estos pequeños mesoporos.

5 Las figuras 4 a 6 y 4A a 6A permiten visualizar la porosidad abierta y cerrada de los compuestos HY30 y HYA, respectivamente.

La porosidad abierta (figuras 5 y 5A) representa todos los mesoporos que son accesibles desde la superficie externa de un cristal por medio de los mesoporos.

La porosidad cerrada (figuras 6 y 6B) representa los mesoporos accesibles desde la superficie externa de un cristal solamente por medio de los microporos, estas figuras representan por lo tanto las cavidades.

10 Las figuras 4 y 4A representan la totalidad del volumen del cristal de HY30 y HYA respectivamente analizado. En las figuras 5, 5A, 6 y 6A, las zonas oscuras representan los mesoporos intracrystalinos.

15 Las figuras 5A y 6A muestran que el sistema de mesoporos del cristal de HYA corresponde sustancialmente a todo el volumen del cristal, que no es el caso del sistema de mesoporos de HY30, visiblemente menos importante (figura 5). Por otra parte, la cantidad de cavidades del cristal de HYA está considerablemente reducida con respecto a una zeolita Y que no ha sido sometida a tratamiento alcalino (HY30).

El volumen muy importante de mesoporos accesibles desde la superficie externa de un cristal de HYA por medio de mesoporos implica que estos mesoporos estén interconectados. El sistema de mesoporos de HYA está por lo tanto mejorado y presenta una mejor interconectividad con respecto a HY30.

### Conclusión

20 Las diferentes caracterizaciones destacan la estructura mesoporosa particular de zeolitas Y modificadas según la invención.

El tratamiento al vapor seguido por un tratamiento al ácido (HY30) conduce esencialmente a la generación de mesoporos de 30 nm aproximadamente en forma de canales y de cavidad.

25 Un tratamiento alcalino suplementario conduce a la formación de una nueva red de pequeños mesoporos. Las zeolitas modificadas según la invención presentan de esta manera un sistema de poro "trimodal", que contiene microporos, pequeños mesoporos y grandes mesoporos, tal como se representa esquemáticamente en la figura 7.

30 Sin desear estar sujetos por esta teoría, parece a través del análisis 3D-TEM que estas diferentes redes de microporos y mesoporos, y en particular los nuevos poros formados (red de pequeños mesoporos), están interconectadas (las redes de mesoporos estando interconectadas entre sí por medio de los microporos), lo que permitiría reducir las limitaciones de difusión molecular encontradas habitualmente, que conducen a una actividad catalítica aumentada de las zeolitas según la invención, como lo muestran los ejemplos siguientes.

### **Ejemplo 3: Catálisis - Hidrocraqueo de n-hexadecano**

35 Se preparan unos catalizadores a partir de HY30 (HY30/Pt) y de HYA (HYA/Pt) por impregnación de una solución de sales de platino, con el fin de conducir a una carga de Pt de 0,3 % en peso aproximadamente con respecto al peso total del catalizador.

Los catalizadores han sido evaluados en las siguientes condiciones:

40 WHSV: 1-4 h<sup>-1</sup>  
 H<sub>2</sub>/HC: 3-4 mol/mol;  
 Presión: 20 bares;  
 Temperatura: 170-350 °C;  
 Cantidad de catalizador ~ 1,3 g (Ø 180-425 µm)

Los productos han sido analizados en línea por un cromatógrafo en fase gaseosa del tipo GC HP 5890 serie 2 (columna HP-1 apolar, 30 m, 0,53 mm, 2,65 µm).

45 La figura 8 representa la tasa de conversión en función de la temperatura para HYA/Pt y HY30/Pt. La ganancia de actividad del catalizador HYA/Pt es del orden de 10 a 20 °C para el hidrocraqueo del n-hexadecano. A 240 °C, la tasa del hidrocraqueo del n-hexadecano es más de 4 veces superior para HYA/Pt que para HY30/Pt, 4,1 10<sup>-4</sup> g.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> y 0,9 g.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente.

La figura 9 representa la proporción C<sub>6</sub>/C<sub>10</sub> en función de la tasa de conversión para el hidrocraqueo del n-hexadecano (C<sub>16</sub>).

50 Esta figura muestra un mejor comportamiento de hidrocraqueo, que, para el craqueo de C<sub>16</sub>, está definido por una

distribución alrededor de C8 (tal como se define por I. E. Maxwell y col., Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim 1997, p. 2017). La simetría de craqueo puede estar caracterizada por la relación C6/C10 (mol/mol) que, en el caso de un "hidrocraqueo ideal", debe estar alrededor de 1.

5 Esta simetría de craqueo traduce el hecho de que la ocurrencia de craqueo secundario, o la fabricación de gas, se reduce de manera significativa sobre toda la gama de tasa de conversión.

Se puede considerar que HYA/Pt está próximo a un comportamiento de hidrocraqueo ideal, la proporción C6/C10 siendo muy próxima de 1 sobre toda la gama de tasa de conversión.

#### Ejemplo 4: Catálisis - Hidrocraqueo del escualano

El hidrocraqueo del escualano se evalúa igualmente.

10 El escualano (o hexametiltricosano) es una molécula orgánica de tipo parafina que comprende 30 átomos de carbono, de los cuales seis se encuentran en grupos metilo, respectivamente en las posiciones 2, 6, 10, 15, 19 y 23. Su impedimento estérico es más importante que el del hexadecano y puede, en cierta medida, ser utilizado como molécula modelo de cargas de hidrocraqueo (peso molecular elevado). Se preparan unos catalizadores a partir de HY30 (HY30/Pt) y de HYA (HYA/Pt) por impregnación de una solución de sales de platino, con el fin de conducir a  
15 una carga de Pt de 0,3 % en peso aproximadamente con respecto al peso total del catalizador.

Los catalizadores han sido evaluados en las siguientes condiciones:

20 WHSV: 1-4 h<sup>-1</sup>  
H<sub>2</sub>/HC: 3-4 mol/mol;  
Presión: 20 bares;  
Temperatura: 170-350 °C;  
Cantidad de catalizador ~ 1,3 g (Ø 180-425 µm)

Los productos han sido analizados en línea por un cromatógrafo de tipo HP5975C (columna capilar HP-5 30m, 0,25 mm, 0,25 µm).

La simetría de los productos del hidrocraqueo del escualano está igualmente mejorada de manera significativa.

25 La figura 10 representa la distribución del rendimiento para HY30/Pt y HYA/Pt, medida a una tasa de conversión del 75 %.

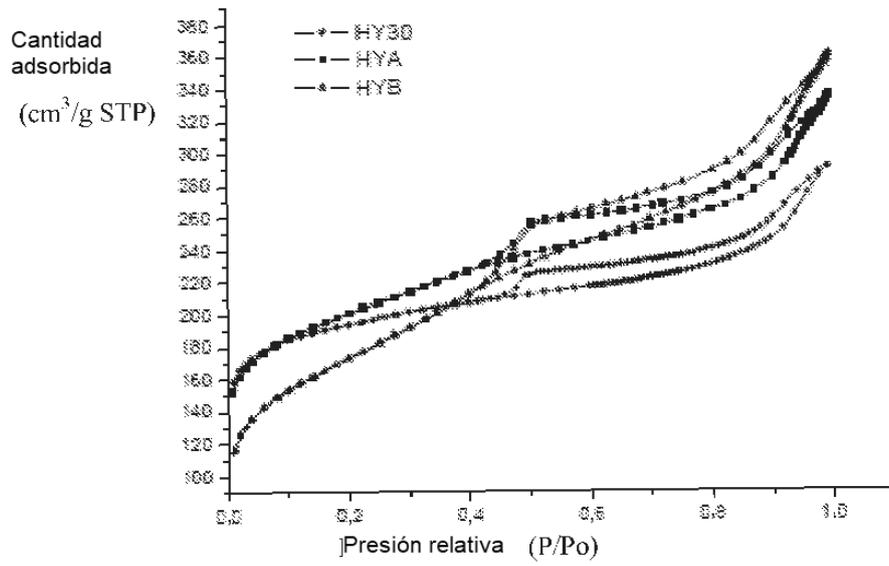
Esta figura 10 muestra una disminución significativa de la contribución del craqueo secundario, y por lo tanto de la producción de gas, así como una selectividad mejorada y un rendimiento aumentado en los destilados medios para tasas de conversión similares.

30

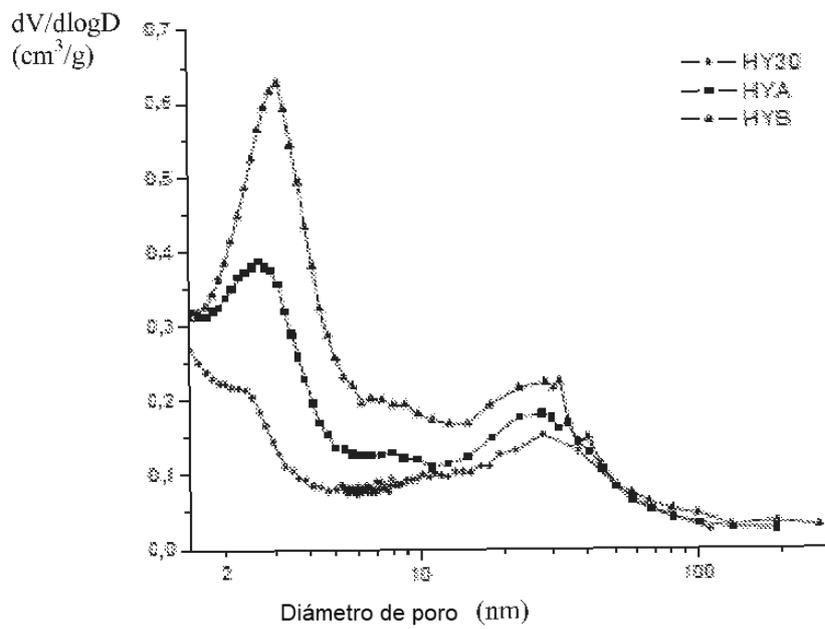
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de zeolita Y de estructura Faujasita modificada o de material composite, que comprende zeolita Y de estructura Faujasita modificada, particularmente al menos el 20 % en peso con respecto al peso total del material composite, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) poner en suspensión una zeolita Y o un material composite que comprenda la misma, particularmente en un contenido de al menos el 20 % en peso con respecto al peso total del material, con una solución acuosa básica que comprende al menos una base fuerte, particularmente NaOH o KOH, y/o débil, en particular, carbonato de sodio, citrato de sodio, por ejemplo, a una concentración que varía desde 0,001 hasta 0,5 M, a temperatura ambiente, con agitación magnética o mecánica
- 10 b) filtrar la zeolita obtenida y lavarla con un disolvente, particularmente un disolvente polar, por ejemplo, agua destilada pura,
- c) eventualmente secar la zeolita lavada,
- d) poner en contacto con agitación la zeolita lavada y eventualmente secada en una solución, particularmente acuosa, de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , particularmente a una concentración que varía desde 0,01 hasta 0,5 M,
- 15 e) lavar la zeolita con agua destilada hasta pH neutro,
- f) calcinar la zeolita obtenida y
- g) recuperar la zeolita.
2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa a) la relación ponderal solución acuosa/zeolita Y puede variar desde 20 hasta 100, particularmente desde 30 hasta 80, en particular, desde 40 hasta 60, incluso ser de 50.
- 20 3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en la etapa d) la relación ponderal solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  / zeolita Y puede variar desde 5 hasta 75, particularmente desde 10 hasta 50, en particular, desde 20 hasta 30, incluso ser de 25.
4. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de partida es una zeolita Y que ha sido sometida al menos a un tratamiento de desaluminación, en particular parcial, por ejemplo, por al menos un tratamiento ácido y/o al vapor.
- 25 5. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende además una etapa de neutralización de la solución antes de la primera filtración.
6. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo además una etapa de fijación de un catalizador, particularmente de impregnación de un metal catalítico.
- 30 7. Zeolita Y de estructura Faujasita modificada, susceptible de ser obtenida por el procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuya estructura intracristalina presenta al menos una red de microporos, al menos una red de pequeños mesoporos de diámetro medio de 2 a 5 nm y al menos una red de grandes mesoporos de diámetro medio de 10 a 50 nm, estas diferentes redes estando interconectadas.
- 35 8. Zeolita modificada según la reivindicación 7, en la que la relación  $V_s/V_l$  del volumen de los pequeños mesoporos ( $V_s$ ) sobre el volumen de los grandes mesoporos  $V_l$ , es superior o igual a 1, particularmente superior o igual a 1,20, incluso superior o igual a 1,60, muy particularmente superior o igual a 1,80, aún más particularmente superior o igual a 2.
- 40 9. Zeolita según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada porque** presenta un volumen mesoporoso total superior o igual a 0,20 ml/g, particularmente superior o igual a 0,25 ml/g, en particular, superior o igual a 0,35 ml/g, incluso superior o igual a 0,40 ml/g.
10. Zeolita según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada porque** presenta un volumen microporoso inferior o igual a 0,20 ml/g, particularmente inferior o igual a 0,18 ml/g, en particular, inferior o igual a 0,16 ml/g, incluso inferior o igual a 0,125 ml/g, muy particularmente inferior o igual a 0,10 ml/g.
- 45 11. Zeolita según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizada porque** presenta una relación volumen mesoporoso total / volumen microporoso superior o igual a 1, particularmente superior o igual a 1,5, en particular, superior o igual a 3, incluso superior o igual a 3,5, muy particularmente superior o igual a 4, incluso más particularmente superior o igual a 4,5, incluso superior o igual a 5.
12. Partículas, en particular catalíticas, que comprenden la zeolita según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 y al menos un agente aglutinante, como la sílice o la alúmina.
- 50 13. Partículas según la reivindicación 12, que comprende al menos el 20 % en peso de zeolitas con respecto al peso total de las partículas.
14. Partículas según la reivindicación 12 o 13, que comprenden igualmente un metal catalítico.

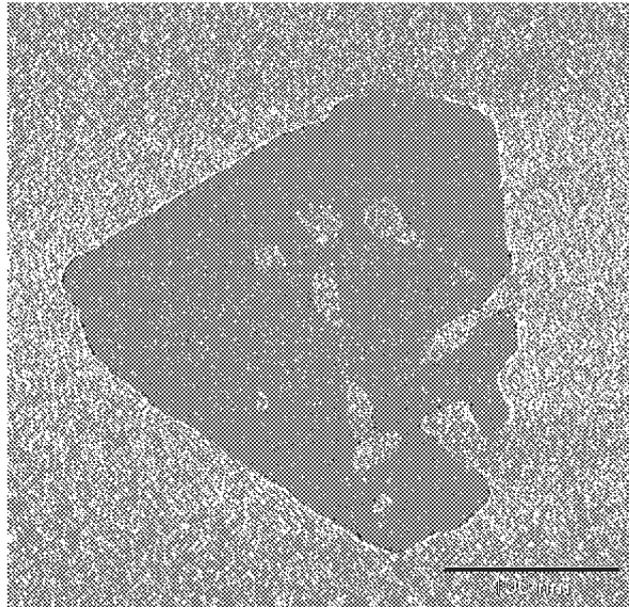
15. Utilización de partículas según una de las reivindicaciones 12 a 14, en un procedimiento de tratamiento del petróleo o de residuos pesados, particularmente como catalizador de hidroconversión en FCC, por ejemplo, de hidrocrqueo o de hidroisomerización.



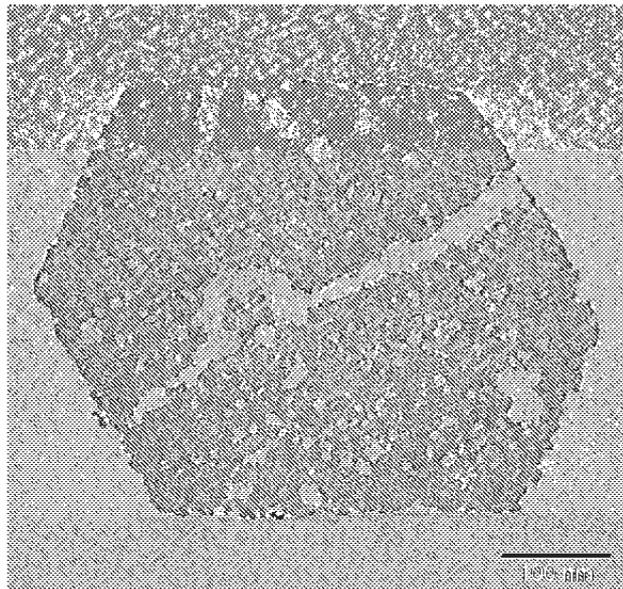
**Figura 1**



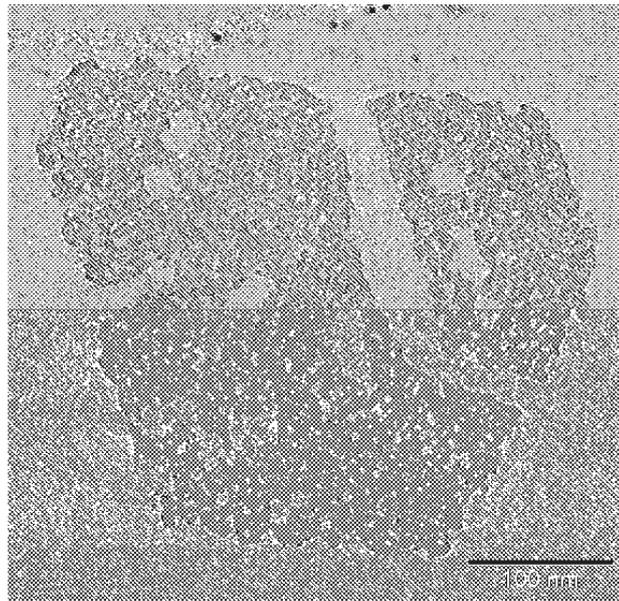
**Figura 2**



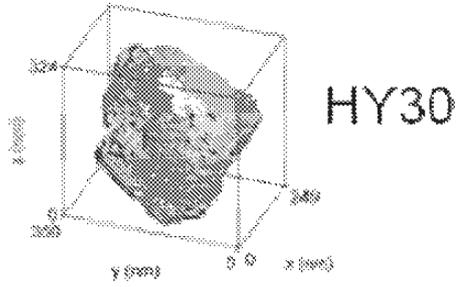
**Figura 3**



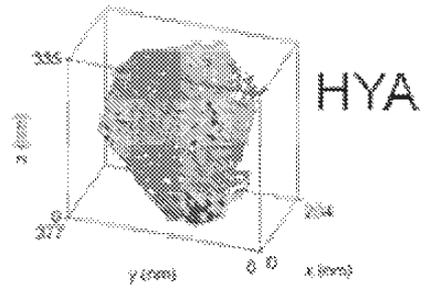
**Figura 3A**



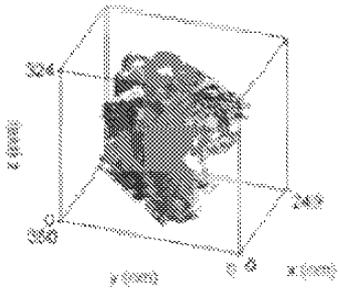
**Figura 3B**



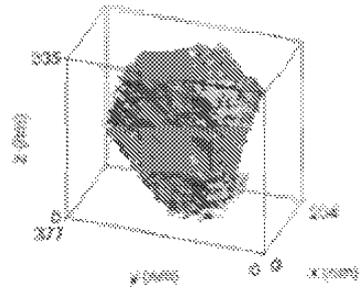
**Figura 4**



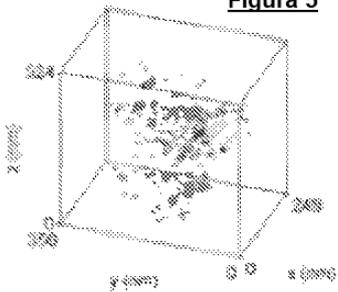
**Figura 4A**



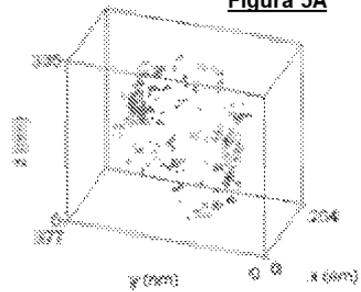
**Figura 5**



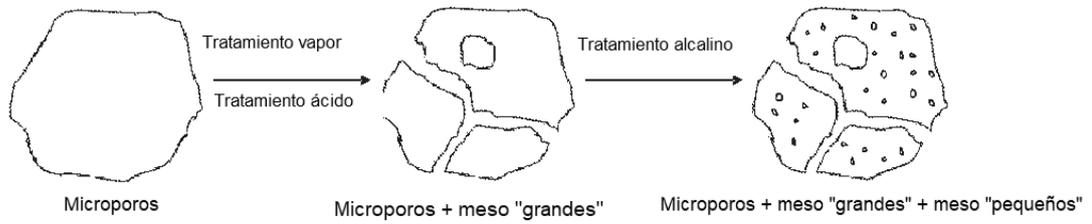
**Figura 5A**



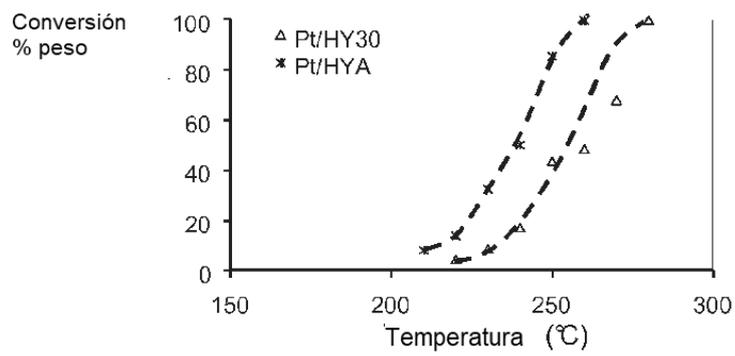
**Figura 6**



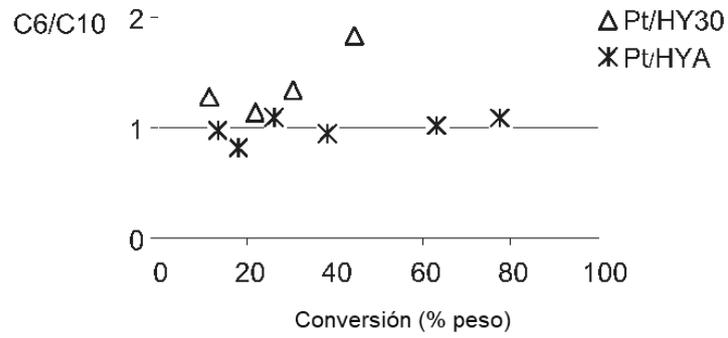
**Figura 6A**



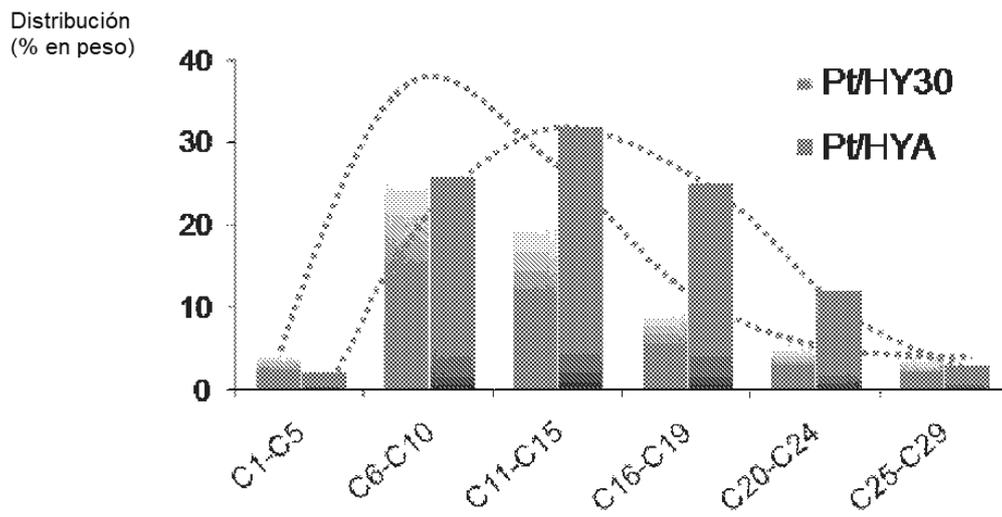
**Figura 7**



**Figura 8**



**Figura 9**



**Figura 10**