

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 644**

51 Int. Cl.:

B01J 29/10	(2006.01)
B01J 29/14	(2006.01)
B01J 29/16	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 37/00	(2006.01)
C10G 47/18	(2006.01)
C10G 47/20	(2006.01)
C10G 49/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2012 PCT/EP2012/070940**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060666**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2012 E 12775502 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2771117**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un catalizador de hidroconversión, catalizador obtenido de esta manera y uso del mismo en un procedimiento de hidroconversión**

30 Prioridad:

24.10.2011 FR 1159616
29.12.2011 FR 1162521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2020

73 Titular/es:

TOTAL RAFFINAGE FRANCE (100.0%)
2 place Jean Millier, La Défense
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

MINOUX, DELPHINE y
DANILINA, NADIYA

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 769 644 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un catalizador de hidroconversión, catalizador obtenido de esta manera y uso del mismo en un procedimiento de hidroconversión

5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un catalizador de hidroconversión, por ejemplo, un catalizador de hidrocrackeo, al catalizador obtenido de esta manera y al uso del catalizador obtenido de esta manera en un procedimiento de hidroconversión.

El catalizador descrito en la presente memoria comprende una zeolita modificada del tipo estructura FAU y puede usarse en muchos procedimientos de hidroconversión, en particular, en el procedimiento de hidrocrackeo.

Técnica anterior

10 Las zeolitas son importantes materiales catalíticos y se usan en gran medida en reacciones catalizadas por ácidos tales como el crackeo (por ejemplo, hidrocrackeo, FCC, crackeo de olefinas), reacciones de isomerización (por ejemplo, de parafinas y olefinas) y, más recientemente, tecnologías de conversión de metanol (por ejemplo, MTO, MTP, MTG). Para todas estas reacciones, la zeolita es el corazón del catalizador, presentando una alta actividad catalítica, alta estabilidad y, por último, pero no menos importante, alta selectividad de producto, inducidas por la estructura de zeolita microporosa.

15 A pesar del efecto positivo de la presencia de microporos con respecto a la selectividad de forma, los microporos pueden tener también un impacto negativo, que frecuentemente se ilustra por el acceso limitado de las moléculas a los cristales de zeolita, o efectos de adsorción no deseados de los reactivos y/o los productos durante la reacción catalítica. Estas restricciones estéricas disminuyen la accesibilidad del volumen de microporos de zeolita durante la reacción catalítica, y puede afirmarse que los cristales de zeolita no se usan siempre de manera efectiva.

20 Una de las cuestiones importantes en el desarrollo de nuevos catalizadores de zeolita es la garantía de una accesibilidad suficiente de los sitios activos para las moléculas de reactivo y/o de producto, maximizando de esta manera la efectividad del catalizador. La solución directa para minimizar la limitación de difusión sería la reducción de la longitud de la ruta de difusión intracristalina. Una posibilidad es reducir el tamaño del cristal de zeolita. Otra estrategia para obtener materiales con suficiente accesibilidad es la creación de un sistema de poros secundario que consista en mesoporos (2-50 nm) en el interior de los cristales de zeolita microporosa. Tradicionalmente, los mesoporos se introducen en las zeolitas y los cristales similares a zeolitas mediante desaluminación, usando un tratamiento hidrotérmico tal como el vapor [US3293192, US3506400 y US5069890] y técnicas de lixiviación ácida [US3506400, US4093560 y US5601798]. De manera alternativa, se han propuesto también tratamientos químicos, por ejemplo, con EDTA [US3506400 y US4093560] o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [EP0082211]. Van Donk et al. presentaron una revisión bibliográfica más detallada sobre la generación de mesoporos en zeolitas mediante diversos procedimientos. [S. van Donk et al., Catalysis Reviews 45 (2003) 297].

25

30

A pesar de los considerables desarrollos durante los últimos años en los dominios de la síntesis, la caracterización y la comprensión de los mecanismos de formación de estos materiales mesoporosos estructurados, su aplicación efectiva en la industria todavía es muy limitada debido a su elevado coste, que está parcialmente relacionado con el elevado coste de la plantilla orgánica. Por lo tanto, desde la perspectiva del coste, las técnicas de lixiviación y e hidrotérmicas ácidas clásicas siguen siendo muy atractivas, lo que explica por qué se usa ampliamente en la actualidad en la industria. Sin embargo, la introducción de mesoporos de estas maneras no se controla fácilmente y, frecuentemente, se obtienen materiales con una mesoporosidad aleatoria y no optimizada. En un artículo de Janssen. et al. [A.H. Janssen et al., Angew. Chem Int. Ed. 40 (2001) 1102], se demostró usando microscopía electrónica tridimensional que una gran parte de los mesoporos en una zeolita Y vaporizada y lixiviada con ácido disponible comercialmente (CBV780, Zeolyst Int.) eran cavidades, no conectadas de manera óptima a la superficie exterior del cristal de zeolita. Obviamente, para la catálisis, se espera que un sistema de mesoporos cilíndricos interconectados mejore la accesibilidad para los reactivos y la difusión de los productos de reacción mucho más que las cavidades mesoporosas en el interior del cristal.

35

40

En los últimos años, como alternativa a la lixiviación hidrotermal y ácida clásica del material de zeolita sintetizado, se ha propuesto otro enfoque para la formación de mesoporos [M. Ogura et al., Chem. Lett. (2000) 82; M. Ogura, Appl. Catal. A Gen. 219 (2001) 33; J.C. Groen et al., Microporous Mesoporous Mater. 69 (2004) 29; J.C. Groen, et al., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 13062]. Este procedimiento alternativo se basa en la desilicación cuidadosa de la zeolita sintetizada mediante un tratamiento en un medio alcalino. Esta técnica se exploró por primera vez a finales de la década de 1980 para estudiar los fenómenos de disolución y los cambios estructurales en la zeolita Y ZSM-5. Además, se asignaron dos patentes a Shell relacionadas con la modificación de zeolitas Y ultraestables y muy ultraestables con una relación Si/Al comprendida entre 2 y 12,5 at/at [EP0528494] y su aplicación en un procedimiento de hidrogenación [EP0519573].

45

50

Recientemente, el presente solicitante ha divulgado en la solicitud de patente WO 2010/072976, una zeolita Y modificada preparada mediante desilicación cuidadosa de una faujasita desaluminada, resultando en un material que tenía un sistema trimodal único de poros intracristalinos e interconectados. Esta zeolita mostró un rendimiento mejorado en diversas reacciones de hidrocrackeo, siendo más selectiva a los destilados medios y suprimiendo el sobre-crackeo.

5 Para preparar un catalizador de hidroconversión industrialmente relevante, la zeolita descrita en el documento WO2010/072976 se extruyó con un aglutinante y se impregnó con metales. K. P. de Jong y col. en *Angewandte Chemie, International Edition* 2010, (49), pp.10074-10078, describe la preparación del denominado catalizador conformado y su rendimiento catalítico en el hidrocrackeo de VGO. Los resultados catalíticos descritos muestran una mejora en el rendimiento de los destilados medios sobre el catalizador conformado que contiene la zeolita con porosidad trimodal. Sin embargo, la actividad del catalizador inventado era baja en comparación con la zeolita conformada sin la porosidad trimodal y con un catalizador de hidrocrackeo comercial. Esta baja actividad puede atribuirse a la cristalinidad y a la porosidad, especialmente la porosidad trimodal, que podrían haber sido modificadas durante el procedimiento de preparación de los catalizadores finales.

10 En general, hay dos características que podrían ser responsables de la baja actividad catalítica de los catalizadores basados en zeolita: el bajo volumen microporoso y la cristalinidad (microcristalinidad). Esta microcristalinidad se ve fuertemente afectada durante la formulación del catalizador final a partir del componente de zeolita mesoporosa. Se busca la mejora o la conservación de las propiedades del catalizador, tales como la microcristalinidad y la porosidad trimodal, mediante la optimización del procedimiento de impregnación de metales y la mejora resultante de la actividad en el hidrocrackeo.

15 Varias patentes describen catalizadores de hidrocrackeo industriales basados en zeolitas mesoporosas obtenidas mediante tratamiento base [EP0528494, EP0519573] Sin embargo, no se pone énfasis en la microcristalinidad del producto final, que se define como una combinación de cristalinidad y microporosidad de largo alcance.

20 La pérdida de microcristalinidad de una zeolita mesoporosa durante el postratamiento y la formulación del catalizador final se mencionan en la técnica anterior [D. Trong On et al., *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 299-357]. Sin embargo, no se describe la influencia de la etapa de impregnación de metal.

25 El documento US2005/0197249 (WO2005/084779) asignado a Shell Oil Company, divulga el uso de ácido cítrico o málico para la preparación de un catalizador de hidrocrackeo. En este documento, el material de partida es una zeolita microporosa convencional que se mezcla con un aglutinante de óxido inorgánico refractario más agua y ácido para obtener un precursor de catalizador conformado. A continuación, se añade ácido cítrico o málico junto con nitrato de níquel y metatungstato de amonio en alguna etapa en la etapa de impregnación de dicho precursor de catalizador conformado. Sin embargo, no se discute el efecto de la adición de ácido sobre las propiedades del catalizador final.

El documento US2010/0279856 divulga precursores de catalizadores de hidroconversión multimetálicos obtenidos mediante la precipitación de sales de Ni-Mo-W usando ácido maleico. No se emplea material zeolítico en los mismos.

30 K. P. de Jong et al., en *Angewandte Chemie, International Edition* 2010, (49), pp.10074-10078, divulgan un procedimiento de preparación de un catalizador conformado basado en zeolita Y que presenta porosidad trimodal, impregnándose esta última con sales de níquel y molibdeno en presencia de etilendiamina.

35 Aunque el procedimiento de impregnación de metal es conocido para diferentes materiales catalíticos, no puede hacerse ninguna predicción con relación a la modificación de la actividad de un catalizador a otro ya que su composición química, su cristalinidad y/o su morfología pueden diferir.

Descripción de la invención

El presente solicitante ha descubierto ahora un procedimiento de preparación de un catalizador de hidroconversión industrial que comprende zeolita del tipo estructura FAU con porosidad trimodal que muestra una alta actividad.

40 Según un primer aspecto, un tema de la invención es un procedimiento de preparación de un catalizador de hidroconversión basado en una zeolita modificada de tipo estructura FAU con cristalinidad conservada, así como porosidad trimodal interconectada, tal como se define en la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

45 A. preparación de una zeolita modificada de un tipo estructura FAU, cuya estructura intracristalina presenta al menos una red de microporos, al menos una red de mesoporos pequeños con un diámetro medio de 2 a 5 nm y al menos una red de mesoporos grandes con diámetro medio de 10 a 50 nm; estando estas diversas redes interconectadas;

B. mezclar la zeolita con un aglutinante, moldear la mezcla y, a continuación, calcinar;

50 C. impregnación de la zeolita conformada con al menos un compuesto de un metal catalítico elegido de entre compuestos de un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB, en medio ácido, siempre que al menos un compuesto de un metal catalítico sea soluble en el interior de dicho medio ácido y que el ácido actúa como un agente complejante o quelante para al menos un compuesto de un metal catalítico.

Con "cristalinidad conservada", el presente solicitante se refiere a una cristalinidad (o microcristalinidad) que no se ve

afectada sustancialmente por diferentes tratamientos químicos o físicos. En otras palabras, la pérdida de cristalinidad y de microporosidad después del tratamiento químico o físico, cuando se compara con el material de partida, es baja.

El catalizador preparado en la etapa A) puede contener también mesoporos en el intervalo de tamaños de 5-10 nm.

De manera ventajosa, la zeolita modificada de un tipo estructura FAU es una zeolita Y modificada.

- 5 La zeolita original del tipo estructura FAU usada como material de partida en el procedimiento descrito anteriormente tendrá preferentemente una relación Si/Al mayor que o igual a 12. De manera ventajosa, dicha zeolita se desalumina y se trata con vapor. Un ejemplo de dicha zeolita es una zeolita Y comercialmente disponible (CBV760, Zeolyst Int.).

10 Dicha zeolita puede obtenerse, por ejemplo, aplicando a una zeolita del tipo estructura FAU al menos un tratamiento de desaluminación, en particular un tratamiento de desaluminación parcial, por ejemplo, con al menos un ácido y/o vapor de agua.

15 Más generalmente, la etapa C) consiste en la introducción en el catalizador conformado de la etapa B) de al menos un metal catalítico elegido del grupo VIII B y/o del grupo VIB con al menos un compuesto de un metal catalítico elegido del grupo VIII B y/o del grupo VIB, en medio ácido, siempre que el al menos un compuesto de metal catalítico sea al menos parcialmente soluble en el interior de dicho medio ácido y que el ácido actúe como un agente complejante o quelante para al menos un compuesto de un metal catalítico, seguida ventajosamente dicha introducción por calcinación.

20 Puede ser importante elegir el medio ácido de manera que el compuesto de un metal catalítico sea al menos parcialmente soluble en el interior de este medio ácido. En particular, la cantidad de compuesto de un metal catalítico solubilizado en el medio ácido debería ser suficiente para permitir la impregnación de la cantidad deseada de metal catalítico en la zeolita conformada. Una precipitación completa del compuesto de un metal catalítico en el medio ácido no permitiría la introducción del metal catalítico en la zeolita conformada, en particular cuando la introducción se realiza mediante impregnación.

25 El grupo VIB corresponde al grupo 6 de la tabla periódica de elementos de la IUPAC (versión del 22 de Junio de 2007) y comprende Cr, Mo y W. El grupo VIII corresponde a los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica de elementos de la IUPAC (versión del 22 de Junio de 2007) y comprende Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. Pueden añadirse también agentes dopantes tales como B, P, Si, Zr y Ti.

Con medio ácido, los solicitantes se refieren a una solución que tiene un pH de 1 a 7 (ambos excluidos).

La invención se refiere también al catalizador que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente, concretamente, un catalizador de hidroconversión que consiste en una mezcla conformada que comprende:

- 30
- una zeolita modificada del tipo estructura FAU, cuya estructura intracristalina presenta al menos una red de microporos, al menos una red de mesoporos pequeños con un diámetro medio de 2 a 5 nm y al menos una red de mesoporos grandes con un diámetro medio de 10 a 50 nm, estando estas diversas redes interconectadas;
 - al menos un aglutinante;
 - al menos un compuesto de un metal catalítico elegido de entre metales del grupo VIII y/o del grupo VIB.

35 El catalizador de hidroconversión que consiste en una mezcla conformada de la invención puede denominarse también un catalizador conformado que contiene una zeolita modificada del tipo estructura FAU, al menos un aglutinante y al menos un compuesto de un metal catalítico con las características indicadas anteriormente.

Este catalizador con forma final está listo para ser usado industrialmente en un reactor.

El término "conformado" se refiere a un catalizador que ya no está en forma de polvo, sino que puede estar en forma de perlas, gránulos o extruidos, siendo preferentes los extruidos.

40 El aglutinante puede seleccionarse de entre alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia y titanía o sus combinaciones.

El metal puede seleccionarse de entre níquel, cobalto, molibdeno y tungsteno.

Una zeolita modificada del tipo estructura FAU de la zeolita conformada (es decir, que contiene una zeolita modificada del tipo estructura FAU que tiene una porosidad intracristalina trimodal y un aglutinante) obtenida después de la etapa B), denominada también "material extruido", exhibe preferentemente las siguientes características:

- 45
- cristalinidad del 50-70%, preferentemente del 55% al 65%;
 - área superficial exterior de 300-400 m²/g;

- volumen de microporos de 0,05-0,20 ml/g;
- volumen de mesoporos de 0,20-0,50 ml/g;
- volumen total de poros de 0,40-0,90 ml/g;

5 El catalizador final según la invención, obtenido después de la etapa C), tiene de manera ventajosa las siguientes características:

- cristalinidad del 60 al 130% de la cristalinidad del material extruido (etapa B)) antes de la impregnación con los compuestos metálicos, en particular, del 70 al 120%,
- microporosidad, expresada por el volumen de los microporos, que es del 60 al 130% del volumen microporoso del material extruido (etapa B)) antes de la impregnación con compuestos metálicos, en particular, del 70 al 10
120%,
- distribución de tamaños de poro correspondiente al del material extruido (etapa B)) antes de la impregnación con compuestos metálicos,
- área superficial específica (BET) del 60 al 130% del área superficial específica del material extruido (etapa B)) antes de la impregnación con compuestos metálicos, en particular, del 70 al 120%,
- área superficial exterior del 60 al 130% del área superficial específica del material extruido (etapa B)) antes de la 15
impregnación con compuestos metálicos, en particular, del 70 al 120%,
- volumen total de poros del 60 al 130% del área superficial específica del material extruido (etapa B)) antes de la impregnación con compuestos metálicos, en particular, del 70 al 120%,
- cantidad de sitios de ácido de Bronsted, expresada por la cantidad molar de NH desorbido³ por gramo de catalizador, del 60 al 130% de la cantidad de sitios de ácido de Bronsted del material extruido (etapa B)) antes 20
de la impregnación con compuestos metálicos, en particular, del 65 al 120%,
- contenido de zeolita: del 5% al 90% en peso, preferentemente del 10% a 80% en peso;
- opcionalmente, un contenido de NiO del 1% al 10% en peso y un contenido de MoO₃ del 5% al 30% en peso.

25 Las características del catalizador final de la etapa C) según la invención son similares (del 60% al 130%) a las de la zeolita conformada de la etapa B). Especialmente, la microcristalinidad, representada por la cristalinidad y el volumen de los microporos, está bien conservada en los catalizadores impregnados con metal de la etapa C) en comparación con los de la etapa B). En la presente invención, el catalizador final de la etapa C) exhibe una cristalinidad y un volumen de microporos del 60 al 130% de los de la zeolita conformada de la etapa B).

Etapa A)

30 La síntesis de los polvos se realizó según el procedimiento descrito en el documento WO2010072976.

La etapa A) de la preparación de la zeolita modificada del tipo estructura FAU puede incluir las siguientes etapas:

- a) poner en contacto una zeolita original del tipo estructura FAU en una solución acuosa básica que comprende al 35
menos una base, por ejemplo, NaOH, NH₄OH, KOH, carbonato de sodio, citrato de sodio o un hidróxido de tetraalquilamonio, a una concentración que varía, por ejemplo, de 0,001 a 0,5 M, a temperatura ambiente, con agitación magnética o mecánica,
- b) neutralizar el medio mediante la adición de al menos un ácido, por ejemplo, a una concentración que varía de 0,005 a 2 M, a temperatura ambiente, con agitación,
- c) separar la zeolita obtenida del líquido y opcionalmente lavarla con un disolvente, especialmente un disolvente polar, por ejemplo, agua,
- 40 d) opcionalmente, secar la zeolita lavada,
- e) poner la zeolita lavada y opcionalmente secada en contacto con una solución que contiene iones amonio, especialmente una solución acuosa, de NH₄NO₃, especialmente a una concentración que varía de 0,01 a 0,5 M; esta etapa puede realizarse varias veces, por ejemplo, de 2 a 3 veces,
- f) lavar la zeolita con agua,

- g) calcinar la zeolita obtenida, y
- h) recuperar la zeolita modificada del tipo estructura FAU.

5 La zeolita original del tipo estructura FAU usada durante la etapa a) del procedimiento descrito anteriormente tendrá preferentemente una relación Si/Al mayor que o igual a 12. Dicha zeolita puede obtenerse, por ejemplo, aplicando a una zeolita del tipo estructura FAU al menos un tratamiento de desaluminación, en particular un tratamiento de desaluminación parcial, por ejemplo, con al menos un tratamiento con ácido y/o vapor de agua. Estos tratamientos pueden conducir a (i) una reducción de la acidez del material, (ii) un aumento, aunque ligero, en la mesoporosidad del material inicial, que es teóricamente puramente microporoso.

10 En la etapa a), la relación en peso de solución acuosa/zeolita puede variar de 20 a 100, especialmente de 30 a 80, en particular de 40 a 60, o incluso puede ser de aproximadamente 50.

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

En la etapa a), el contacto con una solución básica puede durar de 5 a 120 minutos, especialmente, de 10 a 60 minutos y, en particular, de 15 a 30 minutos.

15 De manera ventajosa, esta etapa de poner en contacto (suspender) la zeolita con una solución básica puede realizarse a temperatura ambiente, por lo tanto, no requiere calentamiento. Para los propósitos de la presente invención, la expresión "temperatura ambiente" significa una temperatura que varía de 10 a 55°C y, en particular, de 15 a 35°C.

Durante esta puesta en contacto, la suspensión puede ser agitada, especialmente, mediante agitación magnética o mecánica.

20 El procedimiento de preparación de la zeolita modificada del tipo estructura FAU puede incluir también, después de la etapa a), una etapa b) de neutralización de la solución antes de la primera filtración. El propósito de la neutralización es detener el proceso de desilicación y prevenir una destrucción no deseada del material que puede resultar en una pérdida extensa de la estructura cristalina de la zeolita, una pérdida de microporosidad y puede inducir una disminución de la actividad intrínseca del material.

25 La etapa de neutralización puede realizarse lavando con agua o con cualquier tipo de ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, nítrico, acético, cítrico, fosfórico, o una mezcla de los mismos, en particular, en condiciones industriales, en una gran cantidad de material.

El procedimiento puede incluir también, después de la etapa b), una etapa c) de separación de la zeolita modificada del tipo estructura FAU de la solución neutralizada, seguido de una etapa de lavado.

30 A continuación, la zeolita modificada del tipo estructura FAU puede secarse (etapa d). La etapa de secado puede realizarse a una temperatura mayor que o igual a 70°C, especialmente, mayor que o igual a 75°C, o incluso mayor que o igual a 80°C. Puede variar de una a 36 horas, especialmente, de 1 a 24 horas y, en particular, de 1 a 10 horas.

35 La etapa de secado puede durar hasta que el peso del producto ya no cambie, en particular, cuando la diferencia entre el peso del producto en un tiempo t y el peso de este producto después de dos horas de calentamiento cambia en menos del 0,1% en peso con relación al peso total del producto.

El secado puede realizarse al aire o bajo una atmósfera inerte.

En la etapa e), la solución que contiene iones de amonio/la relación en peso de zeolita puede variar de 3 a 75, especialmente, de 3 a 50, en particular, de 4 a 30.

40 La concentración de sal de amonio, por ejemplo, la concentración de NH_4NO_3 de la solución de la etapa e) puede variar de 0,01 a 0,5, especialmente, de 0,05 a 0,4, en particular, de 0,1 a 0,3, o puede ser incluso de aproximadamente 0,2 M.

De manera ventajosa, la etapa e) puede realizarse a temperatura ambiente, por lo tanto, no requiere calentamiento.

La etapa e) de puesta en contacto con la solución que contiene iones de amonio puede durar de 1 a 24 horas, especialmente, de 1 a 12 horas, en particular, de 1 a 8 horas, o incluso aproximadamente 1-5 horas. Esta etapa puede realizarse de una a tres veces.

45 La etapa de calcinación g) puede realizarse a una temperatura superior o igual a 400°C, especialmente, superior o igual a 450°C, o incluso superior o igual a 500°C. El calentamiento puede durar de 1 a 8 horas, en particular, de 1 a 6 horas, o incluso de 1 a 5 horas.

El calentamiento puede comprender un aumento de temperatura de 0,5 a 2°C/minuto y especialmente de 1°C/minuto.

El calentamiento puede realizarse al aire o bajo una atmósfera inerte.

A continuación, se recupera (etapa h)) el catalizador que consiste esencialmente en una zeolita modificada del tipo estructura FAU.

5 Con la implementación de la etapa A), se obtiene una zeolita modificada del catalizador de tipo estructura FAU que exhibe una porosidad intracristalina trimodal, representada por al menos una red de microporos, al menos una red de mesoporos pequeños con un diámetro medio de 2 a 5 nm y a al menos una red de mesoporos grandes con un diámetro medio de 10 a 50 nm, estando estas diversas redes interconectadas.

10 La zeolita modificada del tipo estructura FAU de la presente invención tiene de esta manera una porosidad intracristalina trimodal, es decir, tres redes de poros de diferentes diámetros medios en el interior de cada cristal.

Más específicamente, puede obtenerse una zeolita modificada del tipo estructura FAU con un volumen de microporos que es un 30%, especialmente, un 40%, en particular, un 45%, o incluso un 50% menor que el volumen de microporos de la zeolita inicial del tipo estructura FAU.

15 La zeolita modificada del tipo estructura FAU puede tener un volumen de mesoporos que es un 30%, especialmente un 35%, en particular un 40%, o incluso un 55% mayor que el volumen de mesoporos de la zeolita inicial del tipo de estructura FAU. En particular, el aumento en el volumen de mesoporos es debido esencialmente a la creación de mesoporos pequeños.

La cristalinidad de la zeolita con porosidad trimodal puede ser del 3% al 100%.

20 La zeolita modificada puede tener una relación Si/Al atómica menor que o igual a 25, especialmente, menor que o igual a 24, o incluso menor que o igual a 23, más particularmente, menor que o igual a 22, incluso más particularmente, menor que o igual a 21 y, opcionalmente, menor que o igual a 20,5.

La relación Si/Al atómica puede ser también menor que o igual a 40, especialmente, menor que o igual a 35, o incluso menor que o igual a 30, más particularmente, menor que o igual a 28 e incluso más particularmente, menor que o igual a 25.

25 La relación Si/Al atómica puede ser mayor que o igual a 6, especialmente, mayor que o igual a 8, o incluso mayor que o igual a 10, más particularmente, mayor que o igual a 11 e incluso más particularmente, mayor que o igual a 12.

La relación Si/Al atómica puede ser también mayor que o igual a 15, especialmente, mayor que o igual a 17, o incluso mayor que o igual a 18, más particularmente, mayor que o igual a 19 e incluso más particularmente, mayor que o igual a 20.

30 La zeolita modificada preparada durante la etapa A) tiene de manera ventajosa una relación del volumen de los mesoporos pequeños (V_s) al volumen de los mesoporos grandes V_l , V_s/V_l , mayor que o igual a 1, especialmente mayor que o igual a 1,20, o incluso mayor que o igual a 1,60, más particularmente, mayor que o igual a 1,80 e incluso más particularmente, mayor que o igual a 2.

35 La zeolita modificada preparada durante la etapa A) tiene un volumen total de mesoporos mayor que o igual a 0,20 ml/g, especialmente mayor que o igual a 0,25 ml/g, en particular, mayor que o igual a 0,35 ml/g, o incluso mayor que o igual a 0,40 ml/g.

La zeolita modificada preparada durante la etapa A) tiene un volumen de microporos menor que o igual a 0,20 ml/g, especialmente, menor que o igual a 0,18 ml/g, en particular, menor que o igual a 0,16 ml/g, o incluso menor que o igual a 0,125 ml/g y más particularmente, menor que o igual a 0,10 ml/g.

40 La zeolita modificada preparada durante la etapa A) tiene una relación total de volumen de mesoporos/volumen de microporos mayor que o igual a 1, especialmente, mayor que o igual a 1,5, en particular, mayor que o igual a 3, o incluso mayor que o igual a 3,5, más particularmente, mayor que o igual a 4, más particularmente, mayor que o igual a 4,5 o incluso mayor que o igual a 5.

45 La zeolita modificada del tipo estructura FAU preparada durante la etapa A) puede tener un área superficial externa S_{ext} mayor que o igual a 200 m²/g, especialmente, mayor que o igual que 250 m²/g, en particular, mayor que o igual a 300 m²/g, o incluso mayor que o igual a 350 m²/g y más particularmente, mayor que o igual a 400 m²/g.

La densidad del sitio ácido, medida por TPD de amoníaco (TPD NH₃), puede ser menor que o igual a 0,5 mmol/g, especialmente menor que o igual a 0,48 mmol/g, en particular, menor que o igual a 0,46 mmol/g.

- 5 La zeolita modificada del tipo estructura FAU preparada durante la etapa A) tiene generalmente las reflexiones características de una estructura de faujasita en un patrón de difracción de rayos X. Estas reflexiones corresponden a las siguientes distancias entre planos: $d = 13.965, 8,552, 7,293, 5,549, 4,655, 4,276, 3,824, 3,689, 3,232, 2,851, 2,793$ y $2,578 \text{ \AA}$ (referencia: Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, quinta edición revisada, por M.M.J. Treacy y J.B. Higgins, Elsevier).
- Opcionalmente, después de realizar la etapa A) y antes de realizar la etapa B) o C), se realiza una etapa de tratamiento con vapor de agua a una temperatura de 250 a 450°C durante 2 a 6 horas. Este denominado vapor puede ayudar a reparar/hidrolizar los enlaces con aluminio que pueden haberse roto durante el tratamiento alcalino.
- Etapa B)
- 10 Normalmente, la conformación prevista en la etapa B) se conforma mediante extrusión.
- A continuación, esta extrusión puede ser realizada:
- (i) mezclando la zeolita con al menos un aglutinante,
 - (ii) preparando una pasta añadiendo a la mezcla una suspensión acuosa que comprende al menos un aglutinante, y opcionalmente, al menos un agente elegido de entre la familia de floculantes, peptizadores o plastificantes,
 - 15 (iii) extruyendo la pasta obtenida y troceándola para obtener extruidos de forma y longitud determinadas,
 - (iv) secando los extruidos, y
 - (v) calcinando los extruidos secos.
- Normalmente, durante la etapa (i), la zeolita y el aglutinante se mezclan juntos en presencia de aditivos, por ejemplo, poliglicoles, tales como glicerol, grafito o, de manera alternativa, éteres de celulosa, por ejemplo, Tylose®, o mezclas de uno o más de estos compuestos.
- 20 Cuando el aglutinante contiene alúmina, la mezcla de zeolita y aglutinante puede prepararse en una solución ácida, por ejemplo, una solución acuosa ácida, actuando entonces el ácido como peptizador.
- El ácido usado puede ser un ácido inorgánico, tal como ácido nítrico, o un ácido orgánico.
- 25 El o los aglutinantes usados durante la etapa B) o la etapa (i) pueden elegirse de entre el grupo que consiste en alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia y titanía o mezclas de uno o más de estos compuestos.
- De manera alternativa, el aglutinante usado durante la etapa B) o la etapa (i) puede ser titanía o su mezcla con uno de los compuestos indicados anteriormente.
- La mezcla de la etapa B) o i) comprende de manera ventajosa del 10% al 90% en peso de aglutinante con relación al peso total de la mezcla, preferentemente del 20% al 80%, más preferentemente del 30% al 80%.
- 30 El procedimiento de extrusión incluye también, después de la etapa i), una etapa ii) de fabricación de una pasta añadiendo a la mezcla una solución acuosa que comprende al menos un aglutinante mediante cualquier medio conocido. Opcionalmente, la solución acuosa puede comprender también al menos un agente elegido de entre la familia de floculantes, peptizadores o plastificantes.
- 35 Esta etapa es seguida por una etapa (iii) de extrusión de la pasta obtenida y troceada para obtener extruidos de forma y longitud determinadas, realizados mediante cualquier medio conocido.
- La etapa de secado (iv) se realiza para eliminar sustancialmente toda el agua presente en los extruidos, por ejemplo, a una temperatura superior a 60°C, por ejemplo, de 80 a 200°C, durante 1 a 30 horas dependiendo de la temperatura. Este secado puede realizarse, por ejemplo, durante 1 a 16 horas a 110°C. El secado puede acelerarse mediante evacuación o mediante flujo de aire o nitrógeno.
- 40 Normalmente, la calcinación realizada durante las etapas B) o (v) se realiza a una temperatura de 400 a 700°C, preferentemente de 550 a 650°C, por ejemplo, a 600°C, durante un período de 1 a 20°C horas, preferentemente, de 1 a 15 horas, por ejemplo, de 1 a 10 horas.
- Normalmente, la etapa iv) sigue directamente a la etapa iii) sin enfriamiento intermedio.
- Etapa C)
- 45 El procedimiento de preparación del catalizador industrial según la invención comprende una etapa de impregnación de

la zeolita conformada con al menos un compuesto de un metal catalítico elegido de entre los metales del grupo VIII y/o del grupo VIB, en un medio ácido, siempre que al menos un compuesto sea soluble en el interior de dicho medio ácido y en el que el ácido actúa como un agente complejante o quelante de al menos un compuesto del metal catalítico tomado del grupo VIII y/o del grupo VIB.

5 Esta impregnación es seguida preferentemente por una calcinación.

Más generalmente, el procedimiento de preparación del catalizador industrial según la invención comprende una etapa de introducción en la zeolita conformada de al menos un metal catalítico elegido del grupo VIII y/o del grupo VIB con al menos un compuesto de un metal catalítico elegido de entre los metales del grupo VIII y/o del grupo VIB, en un medio ácido, siempre que el al menos un compuesto sea al menos parcialmente soluble en el interior de dicho medio ácido, dicha introducción seguida por una calcinación.

Dicha introducción puede realizarse, por ejemplo, mediante impregnación o intercambio iónico, preferentemente mediante impregnación.

Preferentemente, dicho medio ácido contiene al menos un ácido que es un agente complejante o quelante del al menos un compuesto del metal catalítico tomado del grupo VIII y/o del grupo VIB.

15 Especialmente, cualquier compuesto del metal catalítico tomado del grupo VIII y/o del grupo VIB será complejado o quelado por un ácido contenido en el medio ácido.

El medio ácido contiene al menos un ácido, o una combinación de ácidos, elegidos de entre ácidos inorgánicos u orgánicos.

20 Dicho medio ácido puede contener al menos un ácido inorgánico seleccionado de entre el grupo de ácidos que contienen fósforo.

En una realización, los ácidos inorgánicos que actúan como agentes complejantes de al menos un compuesto del metal catalítico tomado del grupo VIII y/o del grupo VIB incluyen H_3PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2H_2PO_4$, H_2PHO_3 , $H_2P_2H_2O_5$ y $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$. Dentro del grupo de ácidos inorgánicos, son preferentes los ácidos que contienen fósforo, ya que el propio fósforo puede influir positivamente sobre la actividad de un catalizador de hidroprocesamiento. H_3PO_4 es particularmente preferente.

En otra realización, el ácido es un compuesto orgánico que contiene oxígeno o nitrógeno.

Este compuesto orgánico puede contener al menos un grupo funcional carboxílico. Puede contener además al menos un grupo funcional seleccionado de entre carboxílico, hidroxámico, hidroxilo, ceto, amino, amido, imino, epoxi y tio. Los ejemplos no limitativos de agentes ácidos complejantes orgánicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen ácido pirúvico, ácido levulínico, ácido acético, ácido 2-cetogulónico, ácido ceto-glucónico, ácido tioglicólico, ácido 4-acetilbutírico, ácido 1,3-acetonadicarboxílico, ácido 3-oxo propanoico, ácido 4-oxo butanoico, ácido 2,3-diformil succínico, ácido cítrico, ácido 5-oxo pentanoico, ácido 4-oxo pentanoico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enantico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecídico, ácido láurico, ácido tridecídico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido láctico, glioxilato de etilo, ácido glicólico, glucosa, glicina, ácido oxámico, ácido glioxílico, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), ácido nitrilotriacético, ácido N-metilaminodiacético, ácido iminodiacético, ácido diglicólico, ácido málico, ácido glucónico, acetilacetona, ácido tartárico, ácido aconítico, ácido subérico, ácido tricarbálico, ácido malónico, ácido succínico y ácido glicólico. Los ácidos orgánicos preferentes son ácido cítrico, ácido tioglicólico, ácido maleico, ácido nitriloacético, ácido oxalacético y ácido glicólico. El ácido cítrico es particularmente preferente.

Opcionalmente, el ácido orgánico puede usarse solo o en combinación.

El medio ácido puede contener diversos disolventes, por ejemplo, agua. La concentración del ácido inorgánico u orgánico o su mezcla en un disolvente puede estar comprendida en el intervalo de 0,2 a 5 M, especialmente, de 0,3 a 3 M, particularmente, de 0,5 a 2 M.

45 Los elementos de los grupos VIB y/o VIII B, y opcionalmente aquellos que se seleccionan de entre fósforo, boro, silicio y opcionalmente los elementos de los grupos VIIA, VB y VIIB, se introducen opcionalmente a continuación mediante cualquier procedimiento conocido por una persona experta en la materia después de la conformación y antes o después de la calcinación del precursor o del catalizador.

50 El elemento hidrogenante puede introducirse en cualquier etapa de la preparación, preferentemente durante la mezcla, o muy preferentemente después de la conformación. La conformación es seguida por una calcinación, y el elemento hidrogenante puede introducirse también antes o después de esta calcinación. La preparación generalmente termina con

una calcinación a una temperatura de 250 a 700°C, preferentemente de 450 a 650°C, por ejemplo, a 500°C durante un período de 1 a 10 horas, preferentemente de 1 a 5 horas, por ejemplo, 3 horas.

5 De una manera preferente, el sustrato se impregna con una solución acuosa. La impregnación del sustrato se realiza preferentemente mediante el denominado procedimiento de impregnación "seco" que es bien conocido por una persona experta en la materia. La impregnación puede realizarse en una única etapa mediante una solución que contiene todos los elementos constitutivos del catalizador final.

10 Por lo tanto, el catalizador de la presente invención puede contener al menos un elemento del grupo VIII B, tal como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino. Entre los metales del grupo VIII B, es preferente el uso de un metal seleccionado de entre el grupo que está formado por hierro, cobalto, níquel y rutenio. El catalizador según la invención puede contener también al menos un elemento del grupo VI B, preferentemente tungsteno y molibdeno. Más preferentemente, los metales se seleccionan de entre níquel, cobalto, molibdeno, tungsteno, platino, paladio, rutenio o su combinación.

15 De manera ventajosa, se usan las siguientes combinaciones de metales: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno; las combinaciones preferentes son: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno y cobalto-tungsteno. También es posible utilizar combinaciones de tres metales, por ejemplo, níquel-cobalto-molibdeno y níquel-cobalto-tungsteno. De manera ventajosa, se usan las siguientes combinaciones de metales: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, por lo que las combinaciones preferentes son: níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno. El metal del grupo VIII es preferentemente níquel y/o cobalto, y el metal del grupo VI B es preferentemente molibdeno y/o tungsteno.

20 Los siguientes elementos: boro y/o silicio y/o fósforo y opcionalmente el elemento o los elementos que se seleccionan en el grupo o los grupos VII A, VII B y VI B pueden introducirse en el catalizador en cualquier etapa de la preparación y según cualquier técnica conocida por una persona experta en la materia.

25 El elemento promotor que se selecciona de entre el grupo que está formado por silicio, boro y fósforo, y el elemento que se selecciona de entre los iones de haluro del grupo VII A, así como los elementos de los grupos VII B y VI B, puede ser introducido mediante una o más operaciones de impregnación con exceso de solución sobre el precursor calcinado.

Pueden usar otras secuencias de impregnación para obtener el catalizador según la invención.

30 Es posible, por ejemplo, impregnar el precursor con una solución que contiene uno de los elementos promotores (P, B, Si), para secar, calcinar y, a continuación, impregnar el sólido que se obtiene con la solución que contiene otro elemento promotor, para secar, para calcinar. También es posible impregnar el precursor con una solución que contiene dos de los elementos promotores, para secar, calcinar y, a continuación, impregnar el sólido que se obtiene con la solución que contiene otro elemento promotor, para secar e iniciar un procedimiento de calcinación final.

En el caso en el que los elementos se introducen en varias impregnaciones de sales precursoras correspondientes, una etapa intermedia de calcinación del catalizador debería realizarse a una temperatura, por ejemplo y preferentemente, de entre 250 y 600°C.

35 La impregnación puede realizarse usando diversos disolventes, preferentemente agua, en presencia de al menos un ácido, tal como ácido cítrico, acético y/o fosfórico, a temperaturas de 10 a 100°C y a un pH ácido a neutro. El intervalo de pH preferente es entre 1 y 3.

40 De manera ventajosa, el catalizador contiene del 0,1% al 20% en peso de un metal del grupo VIII B, más preferentemente del 0,1% al 10% en peso de un metal del grupo VIII B, por ejemplo, níquel y/o cobalto, y del 1% al 30% en peso de un metal del grupo VI B, más preferentemente del 1% al 25% en peso de un metal del grupo VI B, por ejemplo, molibdeno.

Con la implementación de las etapas A), B), C) de la presente invención, puede obtenerse un catalizador de hidroconversión industrial con cristalinidad, microporosidad y distribución de tamaño de poro conservadas. La cristalinidad y la microporosidad del catalizador final están comprendidas entonces entre el 60 y el 130% de la cristalinidad y la microporosidad del material extruido antes de la impregnación con compuestos metálicos.

45 Un aspecto de la invención se refiere a un catalizador según la reivindicación 10.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la hidroconversión de petróleo o de residuos pesados, especialmente, un procedimiento de hidroconversión, por ejemplo, hidrocrackeo o hidroisomerización, en el que la materia prima a ser tratada se pone en contacto con un catalizador según la invención, por ejemplo, preparado según el procedimiento de la invención.

50 Particularmente, otro aspecto de la invención se refiere al uso del catalizador obtenido según la presente invención en un procedimiento de hidroconversión, en el que la materia prima de hidrocarburos se elige de entre el grupo de aceites de

ciclo ligero, destilados atmosféricos, destilados al vacío, tales como gasoil al vacío, alimentaciones desde unidades de extracción aromática, desde el desparafinado con disolvente de aceites lubricantes base, destilados derivados de procedimientos de desulfuración, aceites desasfaltados, aceites vegetales o animales, aceites emitidos desde algas o bacterias, solos o mezclados.

5 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la hidroconversión de materia prima de hidrocarburos más pesados, por ejemplo, hidrocrackeo o hidroisomerización, en el que la materia prima a ser tratada se pone en contacto con un catalizador según la invención, por ejemplo, preparado según el procedimiento de la invención. Particularmente, otro aspecto de la invención se refiere al uso del catalizador obtenido según la presente invención en un procedimiento de hidrocrackeo.

10 Procedimientos de caracterización

Los procedimientos usados para realizar las mediciones de las diversas características son generalmente las técnicas estándar. Más particularmente, se usaron las siguientes técnicas en el contexto de la presente invención:

- (i) la composición química, en particular, la relación atómica Si/Al en masa y el contenido de metal, se determinó mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X;
- 15 (ii) la estructura de la zeolita se definió mediante difracción de rayos X (DRX). La DRX se realizó en un difractómetro Bruker D8 Discover en el intervalo entre 5 y 70° con una radiación Cu K_{α1} usando un tamaño de paso de 0,02° y tiempo/etapa de 1s. La cristalinidad relativa de las muestras se determinó mediante el procedimiento de sustracción de fondo;
- 20 (iii) las mediciones de adsorción y desorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido en una máquina Micrometrics Tristar 3000. Antes de cada medición, las muestras se desgasificaron bajo nitrógeno a 300°C durante 840 minutos. Las propiedades de textura, definidas por el área superficial exterior (S_{ext}), el volumen de microporos (V_{micro}) y el volumen de mesoporos (V_{meso}), se identificaron mediante volumetría con nitrógeno usando isothermas de adsorción registradas a 77 K mediante la aplicación de los procedimientos más modernos [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]. El procedimiento BET [S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309] se usó para calcular el área superficial específica. El área superficial específica externa y el volumen de poro específico se determinaron mediante el procedimiento t-plot, un procedimiento semicuantitativo empírico basado en la comparación de los datos de adsorción de isoterma de una muestra porosa y una muestra no porosa de composición química y naturaleza superficial idénticas [K.S.W. Sing, Chem. And Ind., (1968) 1520]; el espesor estadístico se calculó mediante la fórmula Harkins-Jura. El procedimiento t-plot se basa en la comparación de los datos de adsorción de isoterma para una muestra porosa y para una muestra no porosa de composición química y naturaleza superficial idénticas;
- 30 (iv) los estudios de tomografía electrónica se realizaron en un microscopio de transmisión electrónica Tecnai 20 a un voltaje de 200 kV. La serie de imágenes se adquirió en condiciones de imagen de campo brillante para un intervalo de inclinación angular de -75 a 75° y con un incremento de inclinación de 1° para un aumento de 19.000 o 29.000. Se calcularon reconstrucciones tridimensionales a partir de la serie de inclinaciones adquiridas, usando el software IMOD,
- 35 (v) la acidez de los catalizadores se estableció mediante termodesorción programada de amoníaco (TPD NH₃) entre 100 y 650°C [Niwa, M.; Iwamoto, M.; Segawa, K. B. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59] supervisando el amoníaco desorbido por conductividad;
- 40

Descripción de las figuras

La invención se describe a continuación con referencia a los dibujos no limitativos adjuntos, en los que:

- 45 – La Figura 1 representa la distribución de tamaño de poro de la zeolita original CBV760 (HY30) y la zeolita con porosidad trimodal (HYA)
- Las Figuras 2a y b muestran tomografías electrónicas de la zeolita original CBV760 (HY30) y la zeolita con porosidad trimodal (HYA)
- La Figura 3 muestra la distribución de tamaño de poro de la HYA conformada impregnada en presencia de etilendiamina (Cat-HYA), y en presencia de ácido cítrico (Cat-HYC) y en presencia de ácido fosfórico (Cat-HYP)
- 50 – La Figura 4 muestra la conversión frente a la temperatura en el hidrocrackeo de VGO para la HYA conformada impregnada en presencia de etilendiamina (Cat-HYA, triángulos), en presencia de ácido cítrico (Cat-HYC,

cuadrados) y en presencia de ácido fosfórico (Cat -HYP, círculos).

Ejemplos

La zeolita con porosidad trimodal (HYA) se preparó según el procedimiento descrito en el documento WO 2010/07297.

Ejemplo 1: Preparación de una zeolita Y modificada con porosidad trimodal (HYA)

- 5 La zeolita Y comercialmente disponible (CBV760, Zeolyst Int.), a la que se hace referencia como HY30, se somete al siguiente tratamiento alcalino:
- HY30 (200 g) se pone en contacto con una solución acuosa de NaOH 0,05 M (2.500 ml) durante 15 minutos a temperatura ambiente y bajo agitación,
 - el producto resultante se filtra y se lava con agua,
 - 10 - el producto filtrado se seca durante 12 horas a 80°C,
 - se añade una solución acuosa 0,20 M de NH₄NO₃ (2.500 ml) al producto seco, y todo ello se deja durante 5 horas a temperatura ambiente bajo agitación. Esta manipulación se realiza rápidamente.
 - el producto obtenido se lava con agua,
 - 15 - a continuación, el producto se calcina a 500°C durante 4 horas (gradiente de temperatura de 1°C/minuto) en una corriente de aire.

La muestra HYA se recupera.

Las características de las muestras HY30 e HYA se proporcionan en la Tabla 1 y se representan gráficamente en las Figuras 1 y 2.

Caracterización de las muestras HY30 y HYA

20 Sorción de nitrógeno

Tabla 1. Resultados de la fisorción de nitrógeno para HY30 y HYA

Muestra		HY30	HYA
S _{ex+meso} ^a	m ² /g	213	339
V _{micro} ^b	ml/g	0,21	0,16
V _{meso} ^c	ml/g	0,16	0,25
V _{pequeño meso} ^d	ml/g	0,07	0,14
V _{grande meso} ^e	ml/g	0,09	0,11
V _{macro} ^f	ml/g	0,02	0,02
V _{tot} ^g	ml/g	0,45	0,51
Diámetro de poro ^h (nm)	"grande"	-	2,7
	"pequeño"	28	27

^a área superficial de mesoporo y área superficial exterior calculada a partir de t-plot; ^b volumen de microporos obtenido mediante t-plot; ^c volumen de mesoporo obtenido mediante integración de la curva de adsorción dV/dD BJH para los poros de 2 a 50 nm de diámetro; ^d volumen de los mesoporos pequeños obtenido mediante integración de la curva de adsorción BJH dV/dD para los poros de 2 a 8 nm de diámetro; ^e volumen de los mesoporos grandes obtenido mediante integración de la curva de adsorción BJH dV/dD para los poros de 8 a 50 nm de diámetro; ^f volumen de macroporos obtenido mediante integración de la curva de adsorción BJH dV/dD para los poros mayores de 50 nm de diámetro; ^g volumen adsorbido en p/p₀ = 0,99; ^h distribución de tamaño de poro obtenida a partir de la curva de adsorción BJH dV/dlogD.

El desarrollo de la mesoporosidad se confirma mediante un análisis BJH (Barret-Joyner-Halenda) de la distribución de tamaño de poro. Las distribuciones de tamaño de poro, derivadas de la parte de adsorción de la isoterma, se representan en la Figura 1. Tal como se muestra en la Figura 1, la adsorción de BJH muestra claramente dos regiones de poros distintas:

- 5 – una región de "mesoporos pequeños" centrada en 3 nm
- una región de "mesoporos grandes" centrada en 30 nm.

Desde la muestra HY30 (sin tratamiento alcalino) a HYA (tratamiento alcalino), la intensidad del pico correspondiente a los mesoporos pequeños aumenta significativamente, mientras que la intensidad del pico correspondiente a los mesoporos grandes muestra solo un pequeño aumento acoplado con un ensanchamiento débil.

10 Esta forma de las curvas de adsorción BJH muestra que el tratamiento alcalino de HY30 induce esencialmente la formación de mesoporos pequeños, mientras que un aumento en el volumen de los mesoporos grandes es menos pronunciado. Además, las dimensiones de los dos tipos de mesoporos no parecen depender de las condiciones del tratamiento alcalino.

15 La Tabla 1 muestra las características de HY30 y HYA. En particular, los volúmenes correspondientes de los mesoporos pequeños y grandes se derivan de la integración de la parte de adsorción BJH para un intervalo de diámetros elegido.

Tomografía electrónica (3D-TEM)

20 A diferencia de la microscopía TEM convencional, la tomografía electrónica permite una mejor observación de la estructura interior de la compleja red de poros de las muestras estudiadas. Con el fin de confirmar la presencia de la porosidad trimodal demostrada por la sorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un análisis mediante 3D-TEM, y se obtuvieron las reconstrucciones tridimensionales (3D) de las partículas elegidas.

Las Figuras 2a y 2b representan una sección por reconstrucción 3D de cada una de las tres muestras. Debido a que los cortes observados tienen un espesor de entre 0,5 y 0,8 nm, no se ven afectados por las características de superposición, como es el caso de las micrografías TEM convencionales.

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

25 La Figura 2a representa una sección transversal de la muestra HY30, 0,82 nm de espesor. El tratamiento con vapor y ácido condujo a la creación de grandes mesoporos en forma de canales y esferas de un amplio intervalo de diámetros, tal como muestra la sorción de nitrógeno. Los mesoporos con forma de canal se cruzan y penetran en la partícula desde el exterior hacia el interior. Se confirmó también la presencia de cavidades aisladas. Aunque la sorción de nitrógeno muestra la presencia de mesoporos pequeños, y su volumen es prácticamente idéntico al de los mesoporos grandes, estos parecen estar ausentes.

30 La Figura 2b representa una sección transversal de 0,82 nm de espesor de la muestra HYA que ha sido sometida a un tratamiento alcalino suave. Ha aparecido una nueva serie de mesoporos pequeños, y las paredes de los mesoporos en forma de canales y cavidades son más irregulares. La formación de mesoporos pequeños y su diámetro (2-5 nm) pueden medirse con gran precisión y, según los resultados obtenidos, se obtienen mediante sorción de nitrógeno. Además, los mesoporos pequeños parecen estar distribuidos uniformemente en todo el volumen de la partícula y están interconectados.

Las diversas técnicas de caracterización demuestran la estructura mesoporosa particular de las zeolitas Y modificadas.

40 El tratamiento con vapor seguido de un tratamiento con ácido (HY30) conduce esencialmente a la generación de mesoporos de aproximadamente 30 nm, que tienen forma de canales y cavidades. Un tratamiento alcalino adicional conduce a la formación de una nueva red de pequeños mesoporos. Las zeolitas modificadas por el tratamiento alcalino y descritas en el documento WO 2010/072 976 tienen un sistema de poro trimodal, que contiene microporos, mesoporos pequeños y mesoporos grandes.

45 Sin desear limitarse a esta teoría, a partir del análisis 3D-TEM parece que estas diversas redes de microporos y mesoporos y, en particular, los nuevos poros formados (red de mesoporos pequeños), están interconectados (estando las redes de mesoporos interconectadas entre sí y a través de los microporos).

Ejemplo 2: Conformación de HYA

La zeolita con porosidad trimodal HYA se conformó mediante extrusión, seguido de una etapa de calcinación.

El polvo de zeolita se mezcló con un aglutinante, alúmina (Condea SB, 75% de Al_2O_3), en una relación HYA/aglutinante del 80/20% en peso.

Antes de la extrusión y de la mezcla con un aglutinante, el polvo de zeolita HYA se sometió a un tratamiento suave con vapor de agua ("vapor") durante 4 horas a 300°C-500°C una vez que se alcanzó la temperatura final a una velocidad de calentamiento de 1-3°C/min empezando a temperatura ambiente para reparar/hidrolizar los enlaces de aluminio que puedan haberse roto durante el tratamiento alcalino.

5 El procedimiento de extrusión usado se describe a continuación en detalle:

- Alumina Condea, se mezcla con una solución acuosa que contiene ácido nítrico al 2,1% (0,59 ml por 1 g de alumina seca) y, a continuación, se mezcla durante varios minutos en un mezclador de brazo en Z (Aoustin MX2)
- 10 - La cantidad cuádruple (en peso) de HYA, basada en la cantidad de alumina seca, se añade a la mezcla. La mezcla se mezcla durante 1 hora.
- A continuación, se añaden a la mezcla 2,5% en peso de floculante (Optimer® 9779, Nalco) y 7,5% en peso de Tylose® (Hoechst), mientras que los porcentajes se basan en el peso de la alumina seca
- La mezcla de la pasta continúa durante 1 hora.
- 15 - Al final de esta mezcla, la pasta se pasa a través de un troquel que tiene orificios cilíndricos con un diámetro inscrito de 2,5 mm usando una extrusora Aoustin MXE
- A continuación, los extruidos se secan durante la noche a 110°C y se calcinan a 600°C durante 10 horas.

Los extruidos obtenidos tenían una forma cilíndrica y tenían aproximadamente 7 mm de largo y 2 mm de diámetro.

El material extruido se denominó Extr-HYA.

20 A continuación, los extruidos (Extr-HYA) se sometieron a una etapa de impregnación con compuestos metálicos, seguido de calcinación, tal como se especifica a continuación. La impregnación se realizó mediante impregnación de humedad incipiente, un procedimiento descrito anteriormente.

Ejemplo 3: Impregnación de Extr-HYA con metales en presencia de etilendiamina

25 El procedimiento de preparación usado en los ensayos es el siguiente: 200 g de extruidos Extr-HYA se impregnaron con 200 ml de solución acuosa que contenía 34,5 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 54,3 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y etilendiamina en una cantidad molar cuatro veces la de Ni. Estas cantidades corresponden a un contenido objetivo del 3,5% en peso de NiO y del 17,5% en peso de MoO₃. El pH de la solución fue de aproximadamente 9.

A continuación, los extruidos de Extr-HYA impregnados se secaron a 110°C durante 16 horas y se calcinaron a 500°C (3°C/minuto) durante 3 horas bajo una corriente de aire (50 NI/hora), con observación de un cambio de color de morado a gris.

30 Estos productos extruidos obtenidos de esta manera a partir de Extr-HYA están entonces listos para ser usados industrialmente y en adelante se denominan Cat-HYA.

Ejemplo 4: Impregnación de Extr-HYA con metales en presencia de ácido cítrico

35 El procedimiento operativo usado en los ensayos es el siguiente: 50 g de extruidos Extr-HYA se impregnaron con 45 g de solución acuosa 1 M de ácido cítrico que contenía 8,81 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 13,76 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y 7 g adicionales de monohidrato de ácido cítrico añadidos posteriormente directamente a la suspensión. Estas cantidades corresponden a un contenido objetivo del 3,58% en peso de NiO y del 17,63% en peso de MoO₃. El pH de la solución fue de aproximadamente 1.

A continuación, los extruidos Extr-HYA impregnados se secaron a 110°C durante 48 horas y se calcinaron a 500°C (3°C/min) durante 3 horas bajo una corriente de aire (50 NI/h).

40 Estos productos extruidos Extr-HYA obtenidos de esta manera están entonces listos para ser usados industrialmente y sen adelante se hace referencia a los mismos como Cat-HYC.

Ejemplo 5: Impregnación de Extr-HYA con metales en presencia de fosfórico ácido

45 El procedimiento operativo usado en los ensayos es el siguiente: 50 g de extruidos Extr-HYA se impregnaron con 45 g de solución acuosa 1 M de ácido fosfórico que contenía 8,81 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y 13,76 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Estas cantidades corresponden a un contenido objetivo del 3,58% en peso de NiO y del 17,63% en peso de MoO₃. El pH de la solución fue de aproximadamente 1.

Los extruidos Extr-HYA impregnados se secaron a 110°C durante 48 horas y se calcinaron a 500°C (3°C/min) durante 3 horas bajo una corriente de aire (50 NI/h).

Estos productos extruidos Extr-HYA obtenidos de esta manera están entonces listos para ser usados industrialmente y en adelante se hace referencia a los mismos como Cat-HYP.

5 **Ejemplo 6: Caracterización de los catalizadores conformados e impregnados.**

Difracción de rayos X

10 El grado de cristalinidad de las muestras se determinó a partir de los difractogramas restando la señal de fondo asignada a la parte amorfa. La Tabla 2 proporciona los grados de cristalinidad para las muestras impregnadas en comparación con el material extruido antes de la impregnación. El grado de cristalinidad es del 20% para la HYA impregnada en presencia de etilendiamina, del 45% para la impregnación en presencia de ácido cítrico y del 68% para la impregnación en presencia de ácido fosfórico. En comparación con el material extruido antes de la impregnación con los compuestos metálicos, Extr-HYA, la Cat-HYA tiene solo el 34% de la cristalinidad, el 37% de la superficie BET, el 17% del volumen microporoso y el 57% del volumen total de poros.

15 En contraste, Cat-HYC conserva el 76% de la cristalinidad de Extr-HYA, el 70% del área superficial BET, el 75% del volumen de microporos y el 69% del volumen total de poros. Cat-HYP muestra una cristalinidad incluso mayor en comparación con Extr-HYA, muy probablemente debido a la disolución parcial del material amorfo contenido en el material zeolítico durante la impregnación con H₃PO₄. Esta hipótesis se ve reforzada por la mayor relación Si/Al de Cat-HYP en comparación con Cat-HYA y Cat-HYC.

Tabla 2. Resultados de caracterización de HYA impregnada

Muestra		Extr-HYA	Cat-HYA	Cat-HYC	Cat-HYP
Cristalinidad	%	59	20	45	68
Si/Al a granel		2,8	3,25	3,1	3,3
S _{BET} ^a	m ² /g	609	228	426	394
S _{ext} ^b	m ² /g	329	166	209	169
V _{micro} ^c	ml/g	0,12	0,02	0,09	0,09
V _{meso} ^d	ml/g	0,36	0,26	0,25	0,21
V _{tot} ^e	ml/g	0,54	0,31	0,37	0,32
NH ₃ -TPD ^f	mmol/g	0,398	1,2	1,2	0,9
Ni	% en peso	-	3,1	2,5	2,8
Mo	% en peso	-	9,0	9,8	10,3

^a Área superficial BET; ^b área superficial exterior; ^c volumen de microporos; ^d volumen de mesoporos; ^e volumen total de poros; ^f cantidad de NH₃ desorbido

20

Fisorción de nitrógeno

25 La Tabla 2 muestra los resultados de la fisorción de nitrógeno para Extr-HYA, Cat-HYA, Cat-HYC y Cat-HYP. El área superficial específica BET, la microporosidad y el volumen total de poros son mayores para las muestras impregnadas en presencia de un ácido. El área superficial exterior también es mayor para Cat-HYC y Cat-HYP. El volumen mesoporoso es casi el mismo para todas las muestras. Esto indica la microporosidad mejorada y la mesoporosidad mantenida para las muestras impregnadas en presencia de un ácido en comparación con la impregnada en presencia de etilendiamina.

La Figura 3 muestra la distribución de tamaño de poro (PSD) de Cat-HYA, Cat-HYC y Cat-HYP.

30 El pico en la PSD de Cat-HYA aproximadamente a 4 nm es un artefacto analítico. Los gráficos son similares, con la diferencia crucial de que las PSD de Cat-HYC y Cat-HYP muestran un hombro con un máximo en 3,4 nm correspondiente a los mesoporos pequeños. Estos mesoporos pequeños estaban también presentes en la PSD del

compuesto de zeolita con porosidad trimodal. Por lo tanto, la estructura porosa del compuesto de zeolita se conserva mejor para los catalizadores impregnados en presencia de un ácido. En la PSD de Cat-HYP hay presente también un pico en 36,6 nm.

Desorción de NH₃ a temperatura programada (NH₃-TPD)

- 5 La cantidad de sitios de ácido de Bronsted (BAS) se determinó mediante desorción de NH₃ a temperatura programada. La Tabla 2 muestra la acidez global de Cat-HYA, Cat-HYC y Cat-HYP. Para Cat-HYA y Cat-HYC fue de 1,2 mmol/g; para Cat-HYP, de 0,9 mmol/g.

Ejemplo 7: Catálisis - hidrocrqueo de gasóleo de vacío (VGO)

- 10 Los catalizadores se ensayaron en el hidrocrqueo de VGO en una planta piloto isotérmica, donde dos trenes de dos reactores de lecho percolador se hicieron funcionar en serie. En los primeros reactores de cada tren, se realizó un pretratamiento de la alimentación VGO, mientras que en los segundos reactores el efluente se hidrocrqueó.

Los reactores se cargaron con un total de 40 ml de catalizador en los cuatro reactores.

- 15 La relación diluyente a catalizador se ajustó a 1:1 para los reactores de pretratamiento. Para los reactores de hidrocrqueo, la relación de diluyente a catalizador se ajustó a 1:2 para el lecho de catalizador superior y a 1:1 para el lecho de catalizador inferior. Se usó carburo de silicio de malla 65 (o 0,210 mm) como diluyente de catalizador.

Todos los catalizadores se sulfuraron in situ. El medio de sulfuración para los reactores de pretratamiento fue una mezcla de Straight Run Gas Oil (SRGO) y 4,0% p/p de DMDS. La alimentación de sulfuración para los reactores de hidrocrqueo, fue una mezcla de SRGO, 4,0% p/p de DMDS y 1% de TBA.

La Tabla 3 proporciona la composición del VGO y la alimentación sulfurada.

20 Tabla 3: Propiedades de VGO y alimentación de sulfuro (SRGO + DMDS + TBA)

Descripción de la alimentación		VGO	SRGO + 4%DMDS + 1%TBA
Sulfuro	ppm	15040	37080
Nitrógeno	ppm	1250	1896
Densidad a 15°C	g/ml	0,9128	0,8609
API		23,4	32,7
Total Aromáticos	% en peso	44,95	-
Mono-Aromáticos		23,97	-
Di-Aromáticos		11,11	-
Poli-Aromáticos		9,87	-
Hidrógeno	% en peso	12,354	-
Viscosidad, 100°C	cSts	6,5165	-
Nitrógeno básico	ppmwt	432,1	-
MCRT	% en peso	0,21	-
Asfaltenos	% en peso	0,05	-
Ni	ppm	0,00	-
V	ppm	0,23	-
Fe	ppm	1,35	-
Destilación		Ext Sim Dist D 7213	Ext Sim Dist D 7213

ES 2 769 644 T3

Fracción (%p/p)			
IBP		230,8	-
5		326,8	
10		356,4	
20		385,8	
30		403,2	
40		418,6	
50		432,6	
60		447,6	
70		465,0	
80		487,8	
90		515,0	
95		534,2	
FBP		572,2	

Los reactores de pretratamiento se hicieron funcionar a 155 barg, LHSV de 2 y H₂/aceite de 1.000 NL/L. La temperatura se ajustó entre 390 y 393°C con el fin de obtener un deslizamiento de nitrógeno de 13 ± 2 ppm.

Las condiciones de funcionamiento de los hidrocraqueadores fueron las siguientes:

- 5 Presión: 155 bar
- Temperatura: 390-430°C
- LHSV: 2 h⁻¹
- relación H₂/aceite: 1.000 NL/L.

- 10 La conversión 375+ neta, el patrón de rendimiento y el consumo de hidrógeno se proporcionan en la Tabla 4 y en las Figuras 4 y 5.

- 15 Los catalizadores Cat-HYC y Cat-HYP son 20-22°C más activos que Cat-HYA, lo que significa que se requieren 20-22°C menos en comparación con estos catalizadores para alcanzar una conversión del 80% (Tabla 4, Figura 4). El rendimiento de la fracción en ebullición entre 145 y 375°C es un 5% en peso más alta en comparación con Cat-HYC y un 4% en peso más baja en comparación con Cat-HYP. El consumo de hidrógeno es 13-16 NL/L más alto en comparación con Cat-HYC y Cat-HYP que en comparación con Cat-HYA.

Tabla 4. Resultados del hidrocraqueo de VGO a una conversión neta del 80%

Muestra		Cat-HYA	Cat-HYC	Cat-HYP
T ^a	°C	414	392	394
Rendimiento (145-375°C) ^b	% en peso	54	59	50
Consumo de H ₂	NL/L	245	258	261
^a Temperatura para alcanzar el 80% de la conversión; ^b rendimiento de la fracción hirviendo entre 145 y 375°.				

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador de hidroconversión basado en una zeolita modificada del tipo estructura FAU con cristalinidad conservada y porosidad trimodal interconectada, que comprende las etapas de:

5 A- preparar una zeolita modificada del tipo estructura FAU, cuya estructura intracristalina presenta al menos una red de microporos, al menos una red de mesoporos pequeños con un diámetro medio de 2 a 5 nm y al menos una red de mesoporos grandes con diámetro medio de 10 a 50 nm; estando estas diversas redes interconectadas;

B- mezclar la zeolita con un aglutinante, moldear la mezcla y, a continuación, calcinar y obtener una zeolita conformada;

10 C- impregnar la zeolita conformada con al menos un compuesto de un metal catalítico elegido de entre compuestos de un metal del grupo VIII y/o del grupo VIB, en medio ácido, siempre que al menos un compuesto de un metal catalítico sea soluble en el interior de dicho medio ácido y que el ácido actúe como un agente complejante o quelante para al menos un compuesto de un metal catalítico, y obtener un catalizador final que exhiba una cristalinidad y un volumen de microporos del 60 al 130% de los de la zeolita conformada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio ácido contiene agua como disolvente.

15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el ácido es un compuesto orgánico que contiene oxígeno o nitrógeno que contiene al menos un grupo funcional carboxílico y al menos un grupo funcional adicional seleccionado de entre carboxílico, hidroxámico, hidroxilo, ceto, amino, amido, imino, epoxi y tio, preferentemente, en el que el ácido orgánico es ácido cítrico, ácido tioglicólico, ácido maleico, más preferentemente, en el que el ácido orgánico es ácido cítrico.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el ácido es un ácido inorgánico seleccionado de entre el grupo de ácidos que contienen fósforo, más preferentemente, ácido fosfórico.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración de ácido está comprendida en el intervalo de 0,2 a 5 M, especialmente, de 0,3 a 3 M, particularmente, de 0,5 a 2 M.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los metales se seleccionan de entre los elementos de los grupos VIB y/o VIII B, y opcionalmente se seleccionan de entre fósforo, boro, silicio y opcionalmente de entre los elementos de los grupos VIIA, VB y VII B, más preferentemente, los metales se seleccionan de entre níquel, cobalto, molibdeno, tungsteno, platino, paladio, rutenio o su combinación.

30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador contiene del 0,1% al 20% en peso de un metal del grupo VIII B, más preferentemente del 0,1% al 10% en peso de un metal del grupo VIII B, y del 1% al 30% en peso de un metal del grupo VIB, más preferentemente del 1% al 25% en peso de un metal del grupo VIB.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del grupo VIII es níquel y/o cobalto, y el metal del grupo VIB es molibdeno y/o tungsteno.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el aglutinante se selecciona de entre alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia y titania, o mezclas de uno o más de estos compuestos.

35 10. Un catalizador conformado que contiene una zeolita modificada del tipo estructura FAU, cuya estructura intracristalina presenta al menos una red de microporos, al menos una red de mesoporos pequeños con un diámetro medio de 2 a 5 nm y al menos una red de mesoporos grandes con un diámetro medio de 10 a 50 nm; estando estas diversas redes interconectadas; al menos un aglutinante; al menos un compuesto de un metal catalítico elegido de entre los metales del grupo VIII y/o del grupo VIB, en el que la cristalinidad y el volumen de los microporos del catalizador conformado son del 60 al 130% de la cristalinidad y del volumen de los microporos, respectivamente, de una zeolita conformada que contiene una zeolita modificada del tipo estructura FAU que tiene una porosidad intracristalina trimodal y un aglutinante y que exhibe las siguientes características:

- 45 – cristalinidad del 50-70%, determinada mediante el procedimiento de sustracción de fondo de difractogramas de rayos X;
- área superficial exterior de 300-400 m²/g determinada mediante volumetría de nitrógeno tal como se divulga en la memoria descriptiva;
- volumen de microporos de 0,05-0,20 ml/g determinado mediante volumetría de nitrógeno tal como se divulga en la memoria descriptiva;
- volumen de mesoporos de 0,20-0,50 ml/g determinado mediante volumetría de nitrógeno tal como se divulga en

la memoria descriptiva;

- volumen de poro total de 0,40-0,90 ml/g determinado mediante volumetría de nitrógeno tal como se divulga en la memoria descriptiva.

- 5 11. Un catalizador conformado según la reivindicación 10, en el que su cristalinidad es mayor del 70 al 120% de la cristalinidad de la zeolita conformada que contiene una zeolita modificada del tipo estructura FAU que tiene una porosidad intracristalina trimodal y un aglutinante.
12. Un catalizador conformado según la reivindicación 10, en el que su volumen microporoso es del 70 al 120% del volumen microporoso de la zeolita conformada que contiene una zeolita modificada del tipo estructura FAU que tiene una porosidad intracristalina trimodal y un aglutinante.
- 10 13. El uso de un catalizador conformado según una cualquiera de las reivindicaciones 10-12 en un procedimiento de hidroconversión.

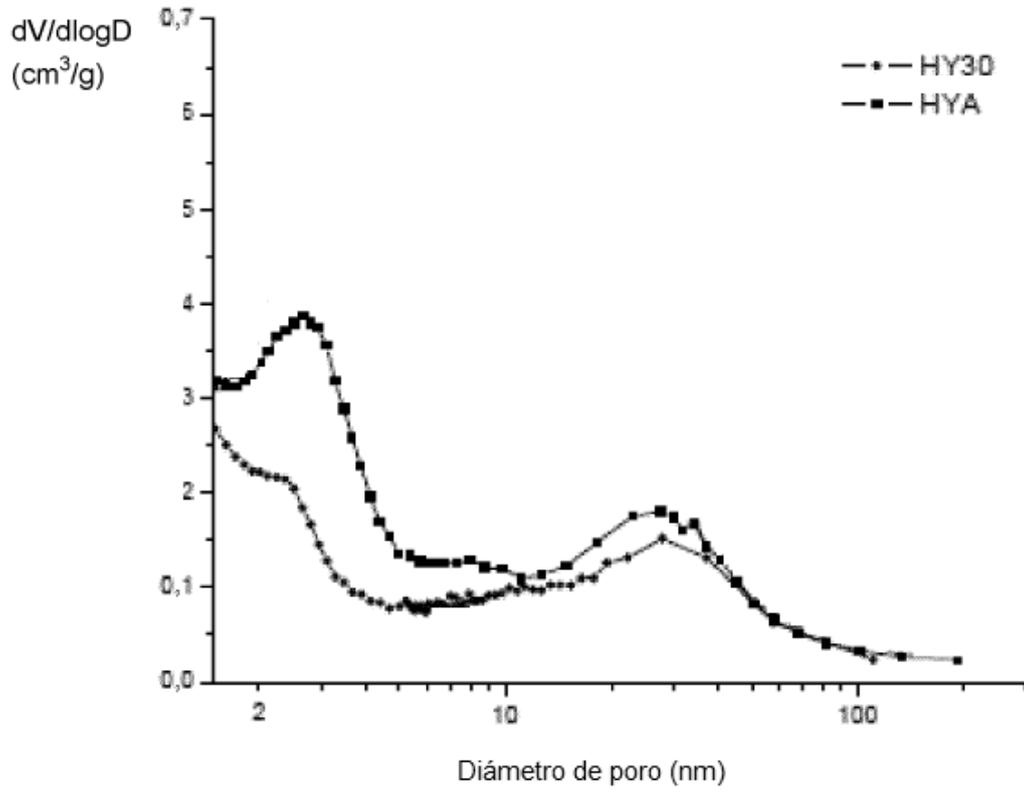


Figura 1

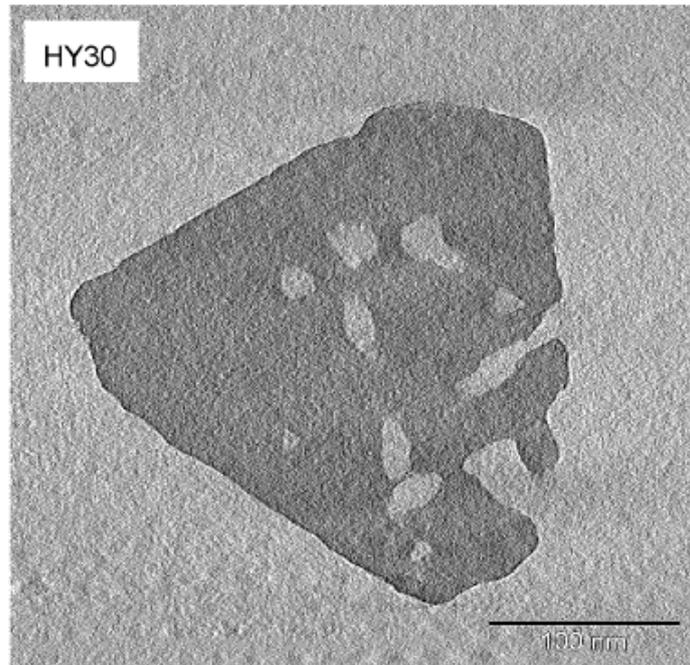


Figura 2a

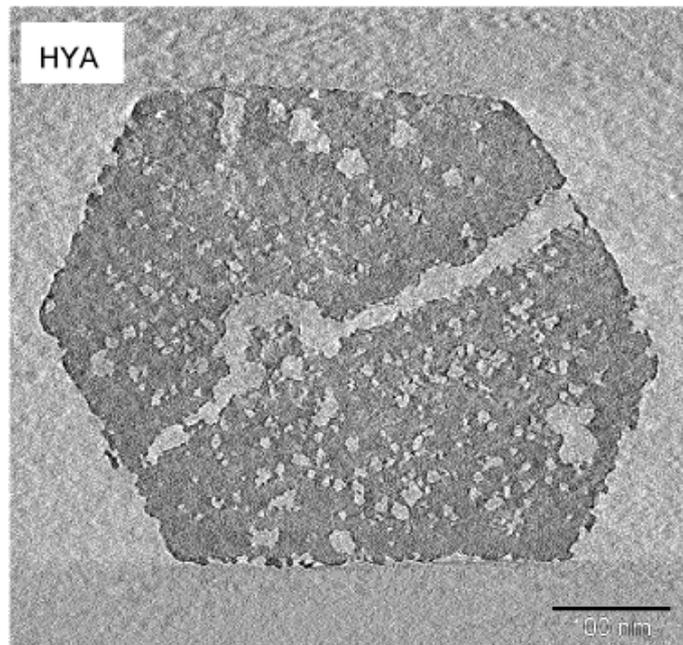


Figura 2b

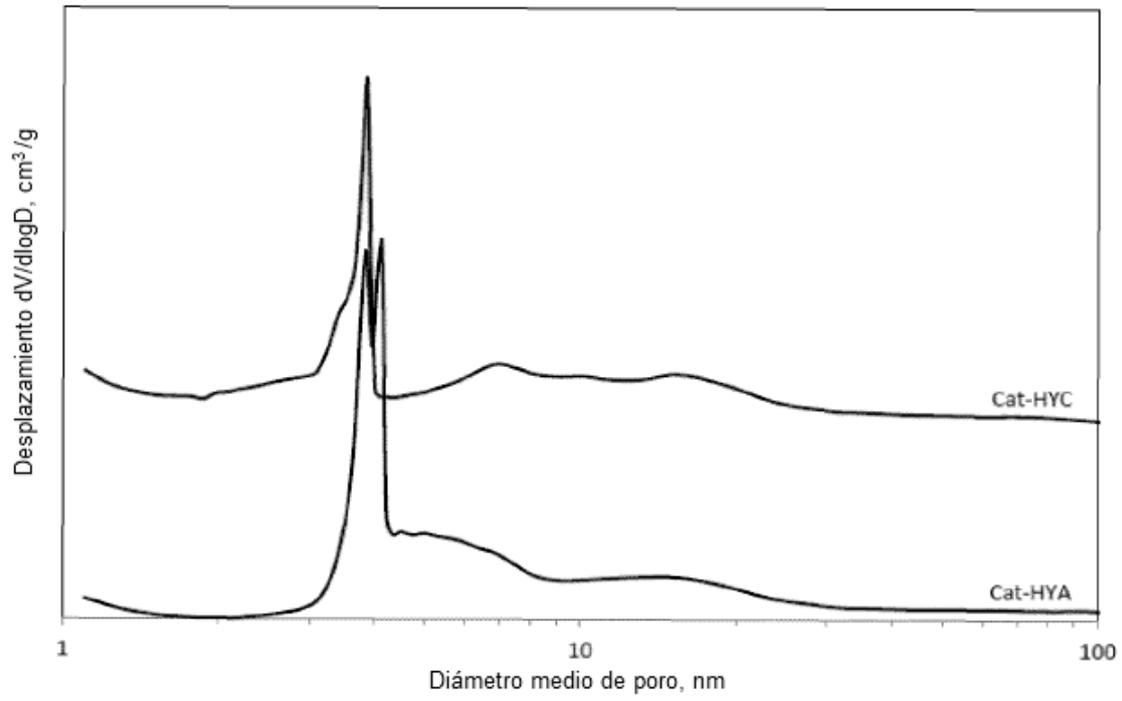


Figura 3

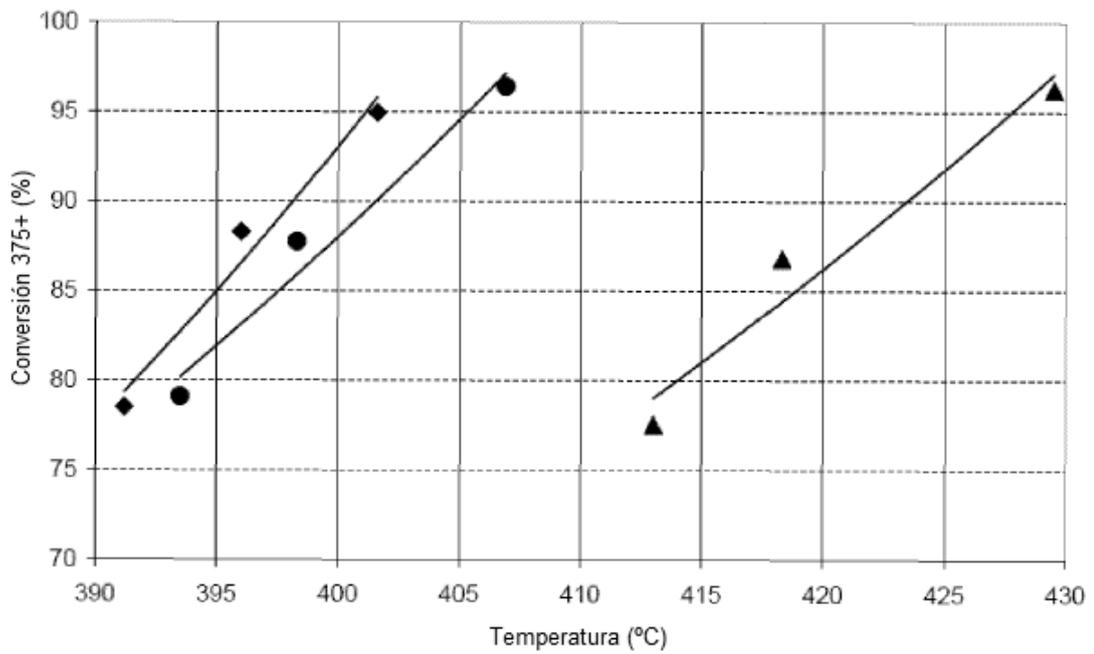


Figura 4